universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

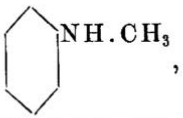
Secundäre Amine

urn:nbn:at:at-ubi:2-3656

189,5° schmelzen. Mit Chromsäure giebt es kein Chinon; das salzsaure Salz entwickelt mit Bittermandelöl keine Salzsäure.

Anwendung. Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe.

Secundäre Amine.

Monomethylanilin: 

,

bildet sich neben Dimethylanilin bei der Einwirkung von Jodmethyl, Brommethyl oder Chlormethyl auf Anilin und wird im Grossen durch Erhitzen von salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin mit Methylalkohol dargestellt.

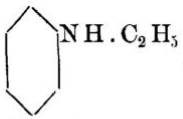
Darstellung. a) 70 Thle. Anilin, 42 Thle. Methylalkohol und 8 Thle. Schwefelsaure werden im Autoclaven auf ca. 200° erhitzt.

b) 55 Thle. salzsaures Anilin und 16 Thle. Methylalkohol werden zwei bis drei Stunden auf 180° erhitzt; dabei steigt der Druck auf 5 Atm., spater von selbst höher, auf 25 Atm.; man erhitzt nach dem Nachlassen des Druckes noch ca. sechs Stunden auf 180° und treibt dann unter Zusatz von Kalkmilch das Monomethylanilin ab. Ausbeute ca. 40 Thle. Rohproduct vom Siedep. 190 bis 191°, enthaltend 90 Proc. Monomethylanilin, 6 bis 7 Proc. Dimethylanilin und 1 bis 3 Proc. Anilin.

Das Methylanilin bildet eine farblose, bei 192° siedende Flüssigkeit, welche bei 15° das spec. Gew. 0,976 besitzt. Durch Chlorkalklösung wird es violett, dann braun gefärbt. Beim längeren Erhitzen mit Salzsäure geht es in Anilin über. Wird salzsaures Monomethylanilin im Autoclaven bis auf 335° erwärmt, so entsteht salzsaures Paratoluidin, indem die Methylgruppe in den Benzolrest eintritt. Chromsäure färbt Methylanilin erst gelb, dann schmutzig braun, endlich grün, Jodsäure grünlichblau, dann violett, endlich braun; von Salpeterschwefelsäure wird es röthlichbraun, später grün gefärbt. Mit Kupferchlorid entstehen aus Methylanilin geringe Mengen eines röthlichvioletten Farbstoffs. Wird das Methylanilin mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht das bei 102° schmelzende und bei 245° siedende Acetmethylanilin (Methylacetanilid), $C_6H_5 . N(CH_3) . C_2H_3O$ (Unterschied von Dimethylanilin), welches unter dem Namen Exalgin als Antineuralgicum empfohlen wird. Mit Benzoylchlorid entsteht das bei 65° schmelzende Benzoylmethylanilin. Salpetrige Säure verwandelt das Methylanilin in Nitrosomethylanilin: $C_6H_5 . N(CH_3)NO$ (Phenylmethylnitrosamin), welches ein in Aether lösliches, grünlichgelbes, in Säuren unlösliches Oel bildet, das mit Zinn und Salzsäure wieder in Methylanilin übergeht und, in alkoholischer Salzsäure

gelöst, sich in Nitrosomonomethylanilin, $C_6H_4(NO)NH.CH_3$, umlagert.

Salze. Das Methylanilin ist eine schwache Base, welche mit Säuren leicht lösliche Salze bildet. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz sind nicht krystallisirbar und in Aether loslich, so dass auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer atherischen Losung von Methylanilin kein Niederschlag entsteht (Unterschied von Anilin).

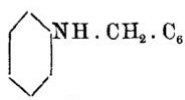
Monoäthylanilin: 

.

Darstellung. a) 95 Thle. salzsaures Anilin und 28 Thle. Alkohol werden im emaillirten Autoclaven auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct enthalt 70 bis 73 Proc. Monoäthylanilin, welches als salzsaures Salz auskrystallisirt.

b) 130 g salzsaures Anilin werden mit 200 g Diäthylanilin sechs bis acht Stunden im Kolben am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Basengemisch wird in Salzsaure gelöst und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Salzsaures Monoathylanilin krystallisirt aus, während der Ueberschuss an Diathylanilin als salzsaures Salz in Lösung bleibt und abgeschleudert wird. An Stelle des uberschussigen Diathylanilins kann auch freies Anilin genommen werden, doch liegt dann die Gefahr nahe, dass mit dem salzsauren Monoäthylanilin zugleich salzsaures Anilin krystallisirt.

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 0,954 spec. Gew. bei 18°, welches bei 204° siedet. Von Chlorkalk wird es nicht blau gefärbt, an der Luft oder dem Lichte ausgesetzt färbt es sich schnell braun. Die Salze des Aethylanilins sind in Wasser leicht löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen Nadeln. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylanilin entsteht das bei 54,5° schmelzende und bei 248 bis 250° siedende Acetyläthylanilin: $C_6H_5.N(C_2H_5)(CO.CH_3)$, welches aus Wasser in grossen Säulen krystallisirt. Salpetrige Säure verwandelt das Aethylanilin in Nitrosoäthylanilin: $C_6H_5.N(NO).C_2H_5$, schwach gelblich gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist.

Benzylanilin: $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$ = 

,

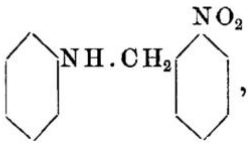
entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Anilin.

Darstellung. 100 Thle. Benzylchlorid werden mit 300 Thln. Anilin gemischt und durch gute Kühlung die Temperatur zwischen 20 und 30° gehalten. Sehr bald scheidet sich salzsaures Anilin aus; da das entstehende Monobenzylanilin bei obiger Temperatur ebenfalls erstarrt, wird die ganze Masse fest. Nach 12 stündigem Stehen wird mit heissem Wasser aufgenommen, mit Natronlauge übersattigt, der grosste Theil des Anilins abgeblasen und

die von dem Wasser getrennte Oelschicht mit verdunnter Salzsäure (1 : 1) versetzt. Benzylanilin verwandelt sich dadurch in das ausserst schwer lösliche salzsaure Salz; das beigemengte salzsaure Anilin wird durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Ausbeute an salzsaurem Benzylanilin 140 Thle. = 80 Proc. der Theorie.

Benzylanilin schmilzt bei 33° und siedet unter einem Druck von 50 mm bei 200 bis 222°, unter gewohnlichem Druck bei 310°.

Das salzsaure Salz bildet Blättchen, die bei 197° schmelzen; es ist sublimirbar. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Salzsaure und Benzylanilin.

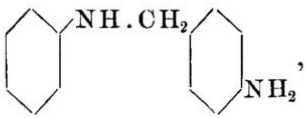
o-Nitrobenzylanilin: 

,

entsteht bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Anilin und wird daher auch erhalten, wenn man nach D. R.-P. Nr. 97847 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning *o*-Nitrotoluol bei 120 bis 180° zur Hälfte chlorirt und das Reactionsproduct mit Anilin behandelt.

Braune, stark glänzende, bei 57° schmelzende Tafeln (aus Alkohol), welche leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn löslich sind.

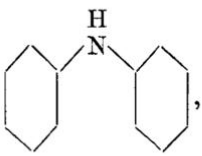
Dient zur Herstellung von *o*-Nitrobenzaldehyd.

p-Amidobenzylanilin: 

,

entsteht nach D. R.-P. Nr. 87934 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning bei der Einwirkung von Formaldehyd auf ein Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin in der Kälte, und bildet ein zähflüssiges, in Wasser kaum lösliches Oel.

Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin oder schon mit verdünnter Salzsäure lagert es sich in Diamidodiphenylmethan um.

Diphenylamin: 

,

entsteht nach De Laire, Girard und Chapoteaut beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin neben Ammoniak.

Darstellung. Das Diphenylamin wird im Grossen durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin im Autoclaven bei ca. 220 bis 230° dar-

gestellt. Das Reactionsproduct wird noch warm mit starker Salzsäure und nach Bildung der salzsauren Salze mit einer grossen Menge Wasser behandelt. Hierdurch geht das salzsaure Anilin in Lösung, das salzsaure Diphenylamin wird in Saure und Base zerlegt. Die letztere, welche als ein bald erstarrendes Oel oben schwimmt, wird abgehoben, abgewaschen und schliesslich durch Destillation uber directem Feuer oder vermittelst Dampf gereinigt. Die Ausbeute kann 60 bis 70 Proc. betragen.

Das Diphenylamin ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet Krystalle, die bei 54° schmelzen. Es siedet bei 310°. Sein Geruch ist angenehm blumenähnlich, sein Geschmack brennend.

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe ist durch Alkohol- oder Säureradicale direct vertretbar. Jodmethyl reagirt schon bei 100° ohne Druck auf Diphenylamin und erzeugt Methyldiphenylamin. Ebenso verhält sich Benzylchlorid und liefert Benzyldiphenylamin. Im Grossen werden diese Nitrilbasen mit Alkoholradicalen der Fettreihe (Methyl- und Aethyldiphenylamin) durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit den entsprechenden Alkoholen in Autoclaven dargestellt.

Durch Spuren von Salpetersäure oder Chlorsäure wird das Diphenylamin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure blau gefärbt.

Salpetrige Säure liefert Diphenylnitrosamin, $(C_6H_5)_2N.NO$, welches in alkoholischer Salzsäure sich in Nitrosodiphenylamin, $C_6H_4(NO).NH.C_6H_5$, umlagert. Letzteres liefert beim Kochen mit Sulfiten *p*-Amidodiphenylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 77536). In Eisessig wird Diphenylamin mit Salpetersäure in Nitroderivate übergeführt; überschüssige Salpetersäure giebt Hexanitrodiphenylamin [siehe Aurantia] [1]). Concentrirte Schwefelsäure erzeugt Sulfosäuren. Jod liefert nach D. R.-P. Nr. 81928 (Classen) ein antiseptisch wirkendes Dijodderivat.

Das Diphenylamin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser leicht zerlegt werden; das salzsaure Salz: $(C_6H_5)_2NH.HCl$, krystallisirt in weissen Nadeln, die an der Luft schnell blau werden.

Anwendung, Handelsproduct und Prüfung. Das Diphenylamin wird zur Darstellung von Diphenylaminblau, Diphenylaminorange und Aurantia angewendet. Das Handelsproduct muss eine feste, schwach gelb gefärbte, nicht schmierige Masse darstellen, welche ziemlich den richtigen Schmelzpunkt hat,

---

[1]) Letzteres lässt sich nach D. R.-P. Nr. 86295 (Chem. Fabrik Griesheim) vortheilhaft durch Nitriren des aus Dinitrochlorbenzol und Anilin erhaltenen Dinitrodiphenylamins darstellen.

nicht unangenehm riecht und sich an der Luft nicht schnell bräunt. Mit Chlorkalk darf sich kein Anilin nachweisen lassen.

Dinitrodiphenylamine.

Zwei Isomere entstehen nach folgendem Verfahren:

17 g Diphenylamin werden portionenweise in ein stark gekühltes Gemenge von 50 ccm Eisessig, 40 ccm Salpetersäure von 1,424 spec. Gew., 50 ccm Alkohol und 48 g Amylnitrit eingetragen unter der Vorsicht, dass eine wesentliche Temperaturerhöhung nicht stattfindet. Nach dem Eintragen des Diphenylamins überlässt man die Masse 24 Stunden sich selbst. Das unter diesen Umständen fast in theoretischer Ausbeute sich bildende Gemenge zweier Dinitronitrosodiphenylamine wird abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und durch eine Mischung, welche aus gleichen Maasstheilen Alkohol und rauchender Salzsäure bereitet ist, in das Gemenge der beiden Dinitrodiphenylamine übergeführt. Letztere Reaction vollzieht sich bereits in der Kälte. Die beiden Dinitrodiphenylamine werden in folgender Weise getrennt. Man löst das mit Alkohol gewaschene Rohproduct in so viel heissem Anilin auf, dass aus einer Probe beim raschen Erkalten nichts auskrystallisirt. Hierauf wird ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt fast nur rothes (Ortho-) Dinitrodiphenylamin aus. Das isomere gelbe (Para-) Dinitrodiphenylamin wird erhalten, indem man aus den Mutterlaugen den Alkohol und das Anilin abdestillirt und den Rückstand aus hochsiedendem Theeröl (Toluol und Xylol) umkrystallisirt.

Das Orthodinitrodiphenylamin ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Eisessig oder Xylol in zinnoberrothen, verfilzten Nadeln; es schmilzt bei 220°. Das leichter lösliche Paradinitrodiphenylamin bildet entweder feine, gelbe, wollige Nadeln oder dicke, glänzende, blauschimmernde, gelbe Prismen, welche bei 216° schmelzen.

Amidodiphenylamine.

Amidodiphenylamin: $C_6H_4 \begin{cases} [1]NH.C_6H_5 \\ [4]NH_2 \end{cases}$,

wird durch Reduction von Mononitrodiphenylamin oder Phenylamidoazobenzol mit Eisessig und Zinkstaub oder von Diphenylorange (Tropäolin 00) oder Metanilgelb mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub erhalten und bildet glänzende, bei 66° schmelzende Blättchen. Das Acetylderivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 158° schmelzen.

Die Salze des Amidodiphenylamins liefern mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche nach kurzer Zeit in Grün umschlägt. Bei grösserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, welcher dem Anilinschwarz ähnelt, aber von dem letzteren sich dadurch unterscheidet, dass er in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe löslich ist, während die Lösung von Anilinschwarz in Schwefelsäure blauviolett ist.

Diamidodiphenylamine: $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_6H_4(NH_2) \end{matrix}\right\} NH.$

Die beiden oben beschriebenen, aus Diphenylamin darstellbaren Dinitrodiphenylamine gehen bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in die entsprechenden Diamidodiphenylamine über. Die aus dem gelben Dinitrodiphenylamin erhaltene Base, welche auch durch Reduction von Anilinschwarz entsteht, krystallisirt in Blättchen, welche bei 158° schmelzen. Das Acetylderivat schmilzt bei 239°. Aus dem rothen Dinitrodiphenylamin entsteht ein ölförmiges Diamidodiphenylamin, dessen Acetylverbindung bei 203° schmilzt.

Diphenyl-*m*-phenylendiamin: $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} [1]NH.C_6H_5 \\ [3]NH.C_6H_5 \end{matrix}\right.$,

entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Anilin und salzsaurem Anilin resp. Chlorzink oder Chlorcalcium, ist wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet farblose, bei 95° schmelzende Nadeln.

Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin:

Darstellung. 33 g Resorcin (1 Mol.), 120 g *p*-Toluidin (4 Mol.), 120 g Chlorcalcium, entwassert (3 bis 4 Mol.), 20 g Zinkchlorid (½ Mol.) werden 80 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 210 bis 220° erhitzt. Der Inhalt der Rohren bildet zwei Schichten, die untere Schicht ist grau, zum grössten Theil aus anorganischen Substanzen bestehend, die obere Schicht besteht aus mit Harz durchsetzten, braunen Nadeln.

Das ganze Reactionsproduct wird mehrmals mit verdünnter Salzsaure ausgekocht und die zurückbleibende harzige, bald erstarrende Masse mehrmals mit kochender, verdunnter Natronlauge ausgezogen. Der Rückstand liefert aus Alkohol einmal umkrystallisirt das Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin in nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 137°. Ausbeute ca. 34 g.

Methyl- und Aethyltoluidine.

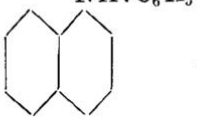
Methyl-*o*-toluidin: $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} [1]CH_3 \\ [2]NH.CH_3 \end{matrix}\right.$,

wird durch eintägiges Erhitzen von 75 Thln. *o*-Toluidin, 40 Thln. Methylalkohol und 70 Thln. Salzsäure auf 200 bis 220° dargestellt.

Es bildet eine farblose, bei 207 bis 208° siedende, sich an der Luft violettbraun färbende Flüssigkeit, welche bei 15° das spec. Gew. 0,973 besitzt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt geht es in ein bei 55 bis 56° schmelzendes Acetylderivat über, das bei 250 bis 251° siedet.

Aethyl-*o*-toluidin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\[2]NH.C_2H_5\end{matrix}\right.$,

siedet bei 213 bis 214° und ist ein dünnflüssiges, gelbes Oel, welches bei —15° noch flüssig bleibt und bei 15,5° das spec. Gew. 0,9534 besitzt. Sein Acetylderivat siedet bei 254 bis 256°.

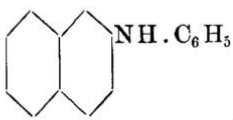
Phenyl-α-naphtylamin: 

,

wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem α-Naphtylamin oder von α-Naphtylamin mit salzsaurem Anilin auf 240° dargestellt.

Es ist unlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt in Prismen, welche bei 62° schmelzen. Sein Siedepunkt ist 226° bei 15 mm Ba. und 335° bei 258 mm Ba. Die Acetylverbindung schmilzt bei 115°, die Benzoylverbindung bei 152°.

Der Körper wird zur Darstellung von Victoriablau verwendet.

Phenyl-β-naphtylamin: 

,

wird durch achtstündiges Erhitzen von 5 Thln. β-Naphtol, 5 Thln. salzsaurem Anilin und 10 Thln. Anilin auf 200 bis 210° dargestellt. Nach beendigter Reaction wird nach Zusatz von Alkali das Anilin mit Wasserdampf abdestillirt und das zurückbleibende Phenyl-β-naphtylamin im Vacuum destillirt.

Der Körper ist wenig in kaltem Alkohol, Aether, Benzol oder Eisessig, reichlich in den heissen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 108° schmelzen und bei 395° destilliren. Die Acetylverbindung schmilzt bei 93°, die Benzoylverbindung bei 136°.

Das durch Wasser zersetzliche salzsaure Salz wird durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung der Base in Benzol erhalten.

o-Tolyl-α-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7[\alpha]\\C_7H_7[o]\end{matrix}\right\}NH$,

bildet sich nach E. Friedlander durch Erhitzen von 1 Mol. α-Naphtol, 2 Mol. *o*-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium wahrend neun Stunden auf 280° (Ausbeute 37 Proc.).

Wenig in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Benzol losliche Nadeln, die bei 94 bis 95° schmelzen. Die grünlichgelbe Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure vorübergehend dunkel grünblau, hierauf gelblichbraun gefärbt. Kaliumdichromat verursacht eine schmutzig dunkelgrüne Färbung, die durch mehr Chromat ins Rothbraune überschlägt.

o-Tolyl-*β*-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7[\beta] \\ C_7H_7[o] \end{matrix}\right\} NH$,

entsteht nach E. Friedlander reichlich (80 Proc. der theoretischen Ausbeute) durch Erhitzen von 1 Mol. *β*-Naphtol, 2 Mol. *o*-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während neun Stunden auf 280°.

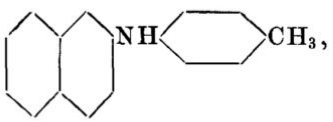
Bildet, aus Petroleumäther krystallisirt, glanzende, bei 95 bis 96° schmelzende Blättchen. Das Pikrat schmilzt bei 110°, die Benzoylverbindung bei 117 bis 118°. Die schwach gelblich gefärbte Losung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure dunkelroth gelb, durch Kaliumdichromat braunviolett gefärbt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es in *o*-Toluidin und *β*-Naphtol gespalten.

p-Tolyl-*α*-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7[\alpha] \\ C_7H_7[p] \end{matrix}\right\} NH$,

entsteht nach Girard und Vogt durch Erhitzen von *α*-Naphtylamin mit salzsaurem *p*-Toluidin, nach E. Friedländer durch neunstündiges Erhitzen von 1 Mol. *α*-Naphtol mit 2 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. $CaCl_2$ auf 280° unter Druck.

Es ist wenig in kaltem Alkohol und Petroleumäther, leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol löslich und bildet bei 78,5 bis 79° schmelzende, kurze Prismen. Die schwach gelblich gefärbte Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure oder Kaliumdichromat grün gefärbt.

Die Base findet Verwendung zur Darstellung von Nachtblau.

p-Tolyl-*β*-naphtylamin: 

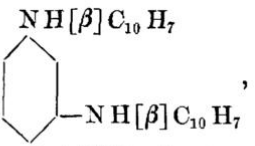
,

wird erhalten, wenn man 1 Thl. *β*-Naphtol, 1 Thl. salzsaures *p*-Toluidin und 2 Thle. *p*-Toluidin sechs bis sieben Stunden auf 200 bis 210° erhitzt, wobei das *β*-Naphtol fast vollständig verschwindet. Die Ausbeute der aus Alkohol krystallisirten Base beträgt 82 Proc. der Theorie.

Die Base ist in kochendem Weingeist, Aether, Benzol leicht, in kaltem Weingeist oder Ligroïn nur wenig löslich und krystallisirt in röthlichen, bei 102 bis 103° schmelzenden Blättchen; durch reine concentrirte Schwefelsäure wird sie mit gelblicher Farbe aufgenommen. Concentrirte Salpetersäure färbt diese Lösung braun-

roth, Kaliumdichromat himbeerroth. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Die Benzoylverbindung bildet bei 139° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das *p*-Tolyl-*β*-naphtylamin unter Bildung von *p*-Toluidin und *β*-Naphtol gespalten.

Die Base wird zur Darstellung von Wollschwarz verwendet.

β-Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin: 

,

entsteht nach D. R.-P. Nr. 74782 neben dem bei 126° schmelzenden *β*-Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin [1]) beim Erhitzen von *m*-Phenylendiamin, oder dessen salzsaure Salze mit überschüssigem *β*-Naphtol auf ca. 260°, bis kein Wasser resp. Salzsäure mehr entweicht.

Darstellung. a) 10,8 kg *m*-Phenylendiamin und 32 kg *β*-Naphtol werden in einem gusseisernen Ruhrkessel wahrend ca. 18 bis 24 Stunden auf 260 bis 280° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht. Es ist vortheilhaft, die Temperatur am Schlusse bis auf 300° zu steigern. Die erhaltene Schmelze wird noch heiss in verdünnte Natronlauge eingetragen und hierdurch von überschüssigem Naphtol befreit, der feste Ruckstand fein gemahlen, mit 90 proc. Spiritus extrahirt und das ruckstandige Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin getrocknet. Das so erhaltene technische Product stellt ein grauweisses, krystallinisches Pulver von nahezu chemischer Reinheit dar.

b) 18 kg salzsaures *m*-Phenylendiamin werden in feinst gepulvertem Zustande in 35 kg auf ca. 280° erhitztes *β*-Naphtol rasch eingetragen. Unter sturmischer Salzsaureentwickelung ist unter Einhaltung obiger Temperatur der Process in ca. einer Stunde vollendet. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie oben. Anstatt durch Extraction mit Alkohol lasst sich die Trennung des Mono- und Dinaphtyl-*m*-phenylendiamins auch durch Auskochen mit verdunnter Salzsaure, worin das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin loslich ist, bewerkstelligen.

Das bei 191° schmelzende Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin ist in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroïn, Chloroform beinahe unlöslich, etwas leichter löslich in den genannten heissen Lösungsmitteln. Sehr leicht löst sich dasselbe in heissem Anilin und Aceton und kann daraus schön krystallisirt in Nadeln erhalten werden. In kalter und heisser Salzsäure ist es im Gegensatz zum Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin unlöslich. Unter der Einwirkung von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure lässt es sich ebenso wie das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in Sulfosäuren überführen.

Die Base findet zur Darstellung von Naphtazinviolett Verwendung.

---

[1]) Ber. **14**, 2654; vergl. D. R.-P. Nr. 74782.

α-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\alpha]NH[\alpha]C_{10}H_7$,

entsteht nach Girard und Vogt durch vierstündiges Erhitzen von α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin auf 150° und wird daher auch bei der Darstellung von α-Naphtylamin aus α-Naphtol mit Chlorzinkammoniak oder Chlorcalciumammoniak, sowie aus α-Naphtylamin und Chlormethyl gewonnen.

Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich, sehr schwer löslich in verdünnten Säuren, selbst in concentrirter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, die sehr bald, besonders beim Erwärmen, in eine grune Farbe übergeht. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung der Substanz eine hellgrüne Färbung. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, quadratischen, bei 113° schmelzenden Blättern. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es nicht verandert (Landshoff). Chloracetyl liefert das bei 217° schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Acetylderivat: $(C_{10}H_7)_2N.C_2H_3O$ (Benz). Die Pikrinsaureverbindung: $(C_{10}H_7)_2NH.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 168 bis 169° schmelzen.

α-β-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\alpha]NH[\beta]C_{10}H_7$,

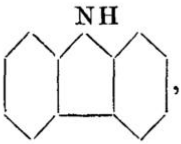
wurde von Benz durch achtstündiges Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtylamin und 1 Thl. β-Naphtol mit wasserhaltigem Chlorcalcium auf 280° erhalten. Das Reactionsproduct wird durch Kochen mit Natronlauge von Naphtol befreit und darauf im Vacuum destillirt, wobei eine gelbe, syrupöse, bald erstarrende Masse übergeht. Das so erhaltene α-β-Dinaphtylamin wird durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether mit etwas Weingeist gereinigt und krystallisirt beim Abdunsten in langen, dicken, glasglanzenden Prismen, die bei 110 bis 111° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 38 Proc. Das α-β-Dinaphtylamin ist reichlich in warmem Benzol, Aether und Alkohol, weniger in Petroleumäther löslich. Die Pikrinsaureverbindung: $(C_{10}H_7)_2NH + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet bei 172 bis 173° schmelzende Nadeln. Das Acetylderivat: $(C_{10}H_7)_2N.C_2H_3O$, aus der Base und Chloracetyl erhalten, krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in dicken, bei 125° schmelzenden Nadeln.

β-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\beta]NH[\beta]C_{10}H_7$.

Diese secundäre Base bildet sich schon beim langeren Erhitzen von β-Naphtylamin fur sich auf 280 bis 300° neben Ammoniak in geringer Menge, reichlicher bei Gegenwart von Chlorcalcium oder Chlorzink, oder neben Acet-β-naphtalid beim Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig. Aus β-Naphtol wird es (neben β-Naphtylamin) beim Erhitzen mit Ammoniak, resp. Chlorcalciumammoniak oder Chlorzinkammoniak gebildet. Sehr reichliche Mengen (bis 80 Proc.) entstehen nach der letzteren Methode, wenn man 1 Thl. β-Naphtol mit 4 Thln. Chlorzinkammoniak in geschlossenen Gefassen auf 280° erhitzt.

Es ist wenig in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig oder Benzol löslich und krystallisirt in silberglänzenden, bei 170,5° schmelzenden Blättchen. Seine Lösungen fluoresciren intensiv blau. Leitet man Salzsaure in eine Lösung von β-Dinaphtylamin in Benzol, so entsteht das Chlorhydrat desselben als pulveriger, fein krystallinischer Niederschlag. Chloracetyl liefert die bei 114 bis 115° schmelzende Acetylverbindung, die aus Benzol und

Petroleumather in Nadeln krystallisirt, die wenig in Petroleumäther, leicht in warmem Benzol, Alkohol und Aether loslich sind. Das Pikrat: $(C_{10}H_7)_2NH \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 164 bis 165°. Salpetersaure liefert Nitroderivate, von denen ein Dinitroderivat (Schmelzp. 225°) und ein Tetranitroderivat (Schmelzp. 286°) untersucht sind.

Carbazol: 

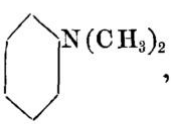
,

findet sich im Steinkohlentheer und zwar im Rohanthracen und wird daraus isolirt.

Darstellung. Die Isolirung des Carbazols aus Rohanthracen gelingt, wenn man letzteres so lange mit Kali erhitzt, bis das Anthracen fortgegangen ist und dann das Alkali mit Wasser auszieht. Auch durch Kochen des Rohanthracens mit geschmolzenem Kali in einem eisernen Cylinder bis zur Entfernung sammtlichen Wassers lässt sich das Carbazol dem Anthracen entziehen; nach dem Erkalten dieser Masse liegt letzteres oben auf, und unten befindet sich die Carbazolkaliumverbindung. Vergl. auch S. 33 u. 34.

Das Carbazol ist in Wasser unlöslich; von Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Eisessig oder Benzol und dessen Homologen wird es in der Kälte wenig, in der Hitze reichlicher gelöst. Es krystallisirt in weissen Blättchen oder Tafeln, welche bei 238° schmelzen und bei 354 bis 355° (Thermometerfaden ganz in Dampf) destilliren. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber oder gelbbrauner Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Enthält die Schwefelsäure Spuren von Oxydationsmitteln, wie salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlor, Brom etc., so wird das Carbazol in der Kälte grün gefärbt. Salpetersäure verwandelt es in Dinitro- und Tetranitrocarbazol. Jod führt es nach D. R.-P. Nr. 81929 von Classen in das als Antipyreticum empfohlene Dijodcarbazol: $C_{12}H_7J_2N$, über.

Tertiäre Amine.

Dimethylanilin: 

,

entsteht bei der Einwirkung von Brommethyl, Jodmethyl, Chlormethyl, Salpetersäuremethyläther auf Anilin oder beim Erhitzen von schwefelsaurem oder salzsaurem Anilin mit Methylalkohol unter Druck.

Darstellung. Anilinsulfat oder Anilinsalz wird mit Methylalkohol im Autoclaven mehrere Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Die Theorie ver-