

nicht soweit in Betracht kommen, dass bei dem Wortzeichen „Ips“ Täuschungsgefahr anzunehmen wäre. Im Einzelfalle muss hier ein verständiges Ermessen den Ausschlag geben. Sofern hiernach Wörter, die als Namen in Betracht kommen können, für sich allein zuzulassen sind, ändert sich die Sachlage, sobald solche Wörter in der Form einer Firma erscheinen. Während das Wort „Adler“ für Fahrräder unbedenklich ist, ist eine fingirte Firma „C. Adler & Co.“ zu beanstanden.

Die Nothwendigkeit der Verwendung von sog. Phantasiefirmen für Etiketten wurde mit besonderer Lebhaftigkeit bei französischem Cognac und englischen Nadeln vertheidigt. Man sagte, es bestehe eine Jahrzehnte alte Gepflogenheit, nur Waare bester Qualität mit der richtigen Firma zu versehen, weitere Sorten aber mit einer oder mehreren fingirten Firmen zu bezeichnen. Bei Cognac geht es so weit, dass von einzelnen Geschäften fünfzig und mehr Firmen verwendet werden, die zum Theil von früher bestehenden Fabriken entnommen, zum grössten Theil aber willkürlich erdichtet sind. Als Grund für das Festhalten an dieser Verkehrssitte wird geltend gemacht, dass keine Fabrik nur Waare erster Qualität herstellen könne, dass die beste Waare in der Schätzung der Abnehmer herabgesetzt werde, wenn auch geringere Sorten unter der nämlichen Firma erscheinen, und dass Waare, deren Etikette überhaupt nicht mit einer Firma versehen sei, schlechterdings unverkäuflich sein würde. Gerade dieser letztere Umstand aber gibt zu denken. Wenn es auch dem Käufer von Cognac gleichgültig ist, welche Firma er auf der Etikette sieht, so vertraut er doch, dass hinter dem Namen überhaupt irgend eine Person oder Gesellschaft steht, deren geschäftlicher Ruf mit dem Namen oder der Firma verknüpft ist. Er wird irregeführt, wenn dies nicht der Fall, wenn vielmehr der Fabrikant eine durch minderwerthige Waare in Verruf gebrachte Phantasiefirma sofort durch eine beliebige andere zu ersetzen in der Lage ist. Kann ein derartiger Verkehrsgebrauch nicht unterdrückt werden, so ist doch der Anspruch, ihn durch behördliche Eintragung zu einem gesetzmässigen zu stempeln, mit Recht zurückgewiesen worden.

Den beiden Hauptpunkten, die für die Prüfung von Bild- und Wortmarken gemeinsam in Betracht kommen — Freizeichen und Täuschungsgefahr —, fügt sich hier ein dritter an. Die Marke darf Anstössiges nicht enthalten. Was in Bezug auf Religion, Sittlichkeit, öffentliche Ordnung oder Politik

Ärgerniss erregen kann, soll der Zeichenrolle fernbleiben. Im Einzelnen ist die Entscheidung meist Sache des Gefühls und Taktes, sodass sich wenig Grundsätzliches darüber sagen lässt.

Eine Vorschrift, die für Bildmarken allein gilt, geht dahin, dass darin bestimmte öffentliche Wappen nicht enthalten sein dürfen. Dies beruht einerseits darauf, dass Sinnbilder öffentlicher Autorität herabgewürdigt werden könnten, wenn sie zum Gegenstande privater Ausschliessungsrechte gemacht würden, andererseits darauf, dass die freie Verwendung öffentlicher Wappen da, wo sie erlaubt ist, nicht beeinträchtigt werden soll. Im Einzelnen sind die mannigfachen Schwierigkeiten in der Handhabung dieser Bestimmung ohne allgemeineres Interesse.

[Schluss folgt.]

## Mittheilungen aus der organisch-chemischen Technik.

Von

Ludwig Paul, Charlottenburg.

### A. Über die Darstellung des $\alpha$ -Naphtylamins.

Durch die von O. N. Witt (Chem. Ind. 1887, 215) publicirte Methode der fabrikanischen Darstellung von  $\alpha$ -Naphtylamin, erscheint es vielleicht überflüssig, noch weitere Versuche darüber zu veröffentlichen. Nun aber stellt dieselbe eine ausgearbeitete, im Grossen oft geprüfte, also feststehende Methode dar, während ich es mir zur Aufgabe gemacht habe, die Entwicklung einer solchen, durch Beschreibung von sich in ihren Resultaten immer besser darstellenden Versuchen zu zeigen. Dazu war um so mehr Veranlassung, als sich herausgestellt hat, dass bei Einhaltung der von Witt gegebenen Verhältnisse nicht so ohne Weiteres gute Resultate erzielt werden. Vielmehr bedarf es einer kleinen, in ihrer Wirkung aber bedeutungsvollen Abänderung. In der citirten Abhandlung nämlich ist vorgeschrieben, die zur Reduction bestimmte Menge Eisen und Salzsäure mit „etwas“ Wasser zusammenzumengen, dann zu erwärmen und das Nitronaphtalin einzutragen. Dieses dehnbare „etwas“ Wasser ist abzuändern und genau durch die 10fache Menge Wasser vom Gewicht der angewandten Salzsäure zu ersetzen.

### I. Nitronaphtalin.

Wie schon Witt richtig bemerkt, ist die Darstellung von Mononitronaphtalin mit

Schwierigkeiten verknüpft. In dem einen Fall ist das Product naphtalinhaltig, im anderen ist die Nitrirung zu weit gegangen und Dinitroproducte beigemischt, welche ein Erstarren der Mononitroverbindung verhindern. In allen Fällen resultirt ein unbrauchbares Naphtylamin mit schlechter Ausbeute.

Es ist daher vielleicht nicht ganz ohne Interesse, die Wege kennen zu lernen, welche zu dieser Einsicht und schliesslich zur Anwendung von Methoden führten, welche die Entstehung eines brauchbaren Productes zur Folge hatte.

1. Vorversuche. 100 g grob gepulvertes Naphtalin wurden in einem  $1\frac{1}{2}$  bis 2 l-Kolben mit 50 g Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  Bé. übergossen und allmählich mit einer Mischung, bestehend aus 80 g Salpetersäure von  $43^{\circ}$  Bé. (70,6 proc.) und 50 g Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  Bé. versetzt, so zwar, dass die Temperatur nicht über Handwärme ( $40$  bis  $50^{\circ}$ ) steigt. Da 100 g Naphtalin nur 70 g 71 proc. Salpetersäure theoretisch zur Bildung von Mononitronaphtalin gebrauchen, so kam etwas über Theorie zur Anwendung. Die Masse im Kolben schmilzt allmählich zusammen, wird gelb und zur Vollendung der Nitrirung noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $80^{\circ}$  erhitzt. Danach giesst man in Wasser, wäscht die rohe Nitroverbindung mit kaltem und heissem Wasser tüchtig aus und destillirt dieselbe mit Wasserdämpfen, um etwa noch vorhandenes Naphtalin überzutreiben. Da sich hierdurch einerseits das Product als frei von Naphtalin ergab, andererseits aber beim Erkalten nur schwer erstarrte und dunkel gefärbt war, ergibt sich, dass die Nitrirung zwar vollendet, aber zu weit gegangen war.

Als man die Menge der Schwefelsäure auf 300 g erhöhte, um in grösserer Verdünnung zu arbeiten, wurden noch schlechtere Resultate erhalten.

100 g Naphtalin wurden nach den Angaben von Witt in ein Gemisch von 80 g Salpetersäure von  $43^{\circ}$  Bé. und 80 g Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  Bé., dem 240 g Abfallsäure von  $54^{\circ}$  Bé. zugefügt sind, bei einer Temperatur von  $30^{\circ}$  langsam eingetragen. Die Abfallsäure wurde für diesen Laboratoriumsversuch durch eine verdünnte Schwefelsäure von  $54,5^{\circ}$  Bé. ersetzt, die erhalten wird, wenn 300 cc 66er Schwefelsäure und 200 cc Wasser mit einander gemischt werden; 240 g dieser Säure entsprechen 150 cc.

Zunächst werden die concentrirten Säuren gemischt und danach die schwächeren zugefügt. Bei einer Temperatur von  $30^{\circ}$  wird das Naphtalin langsam in dieses Gemisch eingetragen und durch Kühlen dafür Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über

$45$  bis  $50^{\circ}$  steigt. Nur zum Schluss lässt man dieselbe einige Zeit — etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde — auf  $50^{\circ}$  sich erhöhen, weil die Masse bei einer niedrigeren Temperatur fest wird, im Gegensatz zum Anfang, wobei schon  $30^{\circ}$  genügten, um das eingetragene Naphtalin zu schmelzen und zu nitriren. Nach vollendeter Nitrirung lässt man das gebildete Nitronaphtalin erstarren, giesst die Säure ab und wäscht mehrmals tüchtig mit heissem Wasser aus. Die Ausbeute an roher trockener Nitroverbindung beträgt  $132\text{ g} = 98\text{ Proc.}$  der Theorie.

Ein grösserer, mit 1 k Naphtalin ausgeführter Versuch, ergab dieselben Resultate. Als Gefäss wurde ein eiserner Topf gewählt und mit einem dicken Glasstab gerührt.

2. Reines Nitronaphtalin. In der vorher beschriebenen Weise wurden 2 k Naphtalin mit 1,6 k Salpetersäure von  $43^{\circ}$  Bé., 1,6 k Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  Bé. und 4,8 k Abfallsäure von  $54^{\circ}$  Bé. nitriert und dabei 2,73 k rohes trockenes Nitronaphtalin erhalten. Diese wurden vorsichtig in einer grossen Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 0,68 k Solvent-Naphta gelöst, die erhaltene Lösung filtrirt und auf  $30^{\circ}$  abkühlen lassen. Dabei krystallisirt etwa die Hälfte des Nitronaphtalins heraus und bildet dabei einen aus spießigen Krystallen bestehenden Krystallkuchen. Dieser wurde möglichst bei  $30^{\circ}$  durch Abgiessen von der Mutterlauge befreit und gepresst. Der Presskuchen wird darauf mit Wasserdämpfen behandelt, um noch anhängendes Naphta zu entfernen.

Dieses so behandelte Nitronaphtalin zeigt nach dem Trocknen bei  $130$  bis  $140^{\circ}$  einen Erstarrungspunkt von  $54,25^{\circ}$ ; seine Menge beträgt 1,17 k. Die naphtahaltige Mutterlauge liefert bei weiterem Abkühlen eine zweite Krystallisation. Zur Entfernung der letzten Spuren von Naphta und anderen Beimengungen wurden 100 g des mit Naphta und Wasserdämpfen behandelten Nitronaphtalins aus etwa 500 bis 750 cc Alkohol krystallisirt und hierdurch hellgelbe, spießige Krystalle erhalten, die den Erstarrungspunkt  $55,75^{\circ}$  zeigten.

3. Um Nitronaphtalin nach einfacherer Methode für den Grossbetrieb geeigneter herzustellen, wurden versuchsweise

a) 1,5 k Naphtalin bei  $100^{\circ}$  geschmolzen und in einen doppelwandigen, mit Rührwerk versehenen gusseisernen Kessel gebracht, der von aussen mit Dampf geheizt und mit Wasser gekühlt werden kann. Durch das Innere des Kessels führt eine Dampfschlange, welche mit Wasser gespeist, eine sofortige energische Kühlung auszuüben

im Stande ist. Nachdem das Naphtalin sich auf 80° abgekühlt hat, fliesst aus einem grossen Scheidetrichter ein Gemisch, bestehend aus 1,125 k Salpetersäure von 43° Bé. und 1,125 k Schwefelsäure von 66° Bé., langsam hinzu, wobei die Temperatur 65° im Innern nicht überschritten wurde. Nach vollendeter Nitrirung wird die Nitroverbindung mittels Scheidetrichters von der Abfallsäure geschieden; letztere beträgt 4,7 k und zeigt 50,6° Bé. Trotzdem das ausgewaschene Nitronaphtalin mit Wasserdämpfen kein Naphtalin abgibt, so sei doch schon hier bemerkt, dass damit noch nicht der Beweis erbracht ist, dass dieselbe frei davon sei. Vielmehr hat der Verlauf später damit ausgeführter Reductionen gezeigt, dass das Naphtalin von der geschmolzenen Nitroverbindung energisch zurückgehalten wird und durch Behandlung mit Wasserdämpfen nicht erkannt und davon befreit werden kann. Die Ausbeute an trockner Nitroverbindung beträgt 1,962 k, die einen Erstarrungspunkt von 50° zeigen.

b) Bei einem zweiten Versuch wurden 1,5 k Naphtalin mit weniger Säure und zwar durch ein Gemisch von 1,100 k Salpetersäure von 43° Bé. und 1,100 k Schwefelsäure von 66° Bé. in der gleichen Weise nitriert und nach zweimaligem Auswaschen ein Product erhalten, welches nach dem Entwässern bei 140° den Erstarrungspunkt 50,25° zeigte. Auch hier konnte durch Behandeln mit Wasserdämpfen kein Naphtalin nachgewiesen werden, nur stieg dadurch der Erstarrungspunkt des so behandelten und später entwässerten Products auf 50,5°. Die Ausbeute betrug 1,91 k.

c) Setzt man aber die Säure noch mehr herunter, für 1,5 k Naphtalin nur 1,050 k Salpetersäure von 43° Bé. und 1,050 k Schwefelsäure von 66° Bé., so destillirt bei der Behandlung des Nitroproducts mit Wasserdämpfen Naphtalin über, ein Zeichen, dass Versuch b) den Grenzversuch darstellt.

## II. Reduction des Nitronaphtalins zu $\alpha$ -Naphtylamin.

In einen doppelwandigen, mit Rührwerk versehenen gusseisernen Kessel kommen 800 g gepulverte Eisenspähne, die durch Zusatz von 40 g Salzsäure und 40 g Wasser zu einem dicken Brei angerührt werden. Ist dieses geschehen und die Salzsäure durch die entsprechende Menge Eisen aufgebraucht, so wird der Apparat geschlossen und langsam 600 g Nitronaphtalin nach I. 1 b) erhalten, in Form von Granalien eingetragen. Die Reduction beginnt sofort, durch den auftretenden Naphtylamingeruch

erkennbar. Da die Temperatur nur sehr langsam zunimmt, so wird der äussere, als Ölbad dienende Kessel mit Hülfe eines Bunsenschen Brenners langsam auf 70° erhitzt, wodurch die Temperatur im Innern auf 80 bis 90° steigt. Die dadurch eingeleitete grössere Lebhaftigkeit der Reduction ergibt sich namentlich durch entweichende Wasserdämpfe, die durch ein eingesetztes und aufwärts gerichtetes Glasrohr condensirt werden, zu erkennen. Bald aber lässt die Reaction nach. Während sich vorher die Temperatur im Ölbad ohne weitere Wärmezufuhr auf 50° hielt, muss jetzt wieder erwärmt werden, um diese Temperatur einzuhalten. Nach Verlauf von 3 Stunden ist alles Nitronaphtalin eingetragen, welches zur Vollendung der Reduction weitere 7 Stunden erhitzt wird. Das Gewicht der Naphtylaminschmelze betrug 1,185 k. Eine Probe derselben löste sich nur unvollkommen in Salzsäure. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und erwies sich als unzersetztes Nitronaphtalin, welches aus der vom rückständigen Eisen abfiltrirten alkoholischen Lösung in Form von Nadeln gewonnen werden konnte; auch in Benzol war der Rückstand theilweise löslich.

Als man bei einer Wiederholung der Schmelze die Temperatur während der Reduction steigerte, verbunden mit einem schnelleren Eintragen des Nitronaphtalins, wurde nicht nur allein nichts gebessert, sondern führte einmal sogar zu explosionsartigen Erscheinungen, wobei ein Theil der Schmelze bei einer im Innern herrschenden Temperatur von 115° aus dem Kessel geschleudert wurde. Selbst hierbei hatte sich nach weiterem, 8stündigem Erhitzen nur wenig Naphtylamin gebildet, desto mehr aber konnte unzersetztes  $\alpha$ -Nitronaphtalin nachgewiesen werden. Daran wurde nichts geändert, wenn die Substanzen in umgekehrter Reihenfolge zur Einwirkung gelangten, vielmehr scheint dann der explosionsartige Charakter der Reaction zuzunehmen.

Eine Wendung zum Bessern trat ein, als die Menge der Salzsäure, namentlich aber diejenige des Wassers, vermehrt wurde.

800 g gesiebte Eisenspähne wurden mit 100 g Wasser und 120 g Salzsäure gemengt und bei einer Temperatur von 70 bis 80° im Innern, 600 g  $\alpha$ -Nitronaphtalin während 8½ Stunden eingetragen, so zwar, dass alle 10 Minuten ca. 10 g zugefügt wurden. Schon nach Verlauf von 2 Stunden wurde die Schmelze so dick, dass nach und nach weitere 200 g Wasser zugesetzt werden mussten. Nach Verlauf von 8½ Stunden ist die Schmelze dünnflüssig, erstarrt aber beim

Erkalten zu einer krystallinischen Masse, deren Gewicht 1,75 k beträgt. Daraus konnten 373 g  $\alpha$ -Naphthalin = 75 Proc. der Theorie isolirt werden.

Durch weitere Versuche wurde das Verhältniss zwischen Salzsäure und Wasser festgestellt und gefunden, dass auf 40 g Salzsäure 400 g Wasser anzuwenden sind.

Dadurch ist der Beweis erbracht, dass die von Witt angegebenen Verhältnisse dahin abgeändert werden müssen, um einen normalen Verlauf der Reduction zu erzielen.

Vor der Beschreibung eines solchen Reductionsversuches möchte ich aber schon jetzt auf den Einfluss hinweisen, den die Natur des Nitronaphtalins und auch die der Salzsäure auf die Verarbeitung und Ausbeute an Naphtylamin auszuüben im Stande sind.

Als völlig unbrauchbar hat sich das nach I. 3. gewonnene Nitronaphtalin gezeigt, da die damit erhaltene Schmelze nicht erstarrt und selbst nach langem Stehen weich bleibt. Sowohl die Verarbeitung dieser Schmelzen, wie auch die Ausbeuten an Naphtylamin sind als anormal gegenüber den Resultaten, welche mit Nitronaphtalin aus I. 1. b) erhalten wurden, zu bezeichnen. Schon das Wiederauftreten unersetzten Nitronaphtalins weist auf solch einen anormalen Verlauf hin.

Beispielsweise stieg die Ausbeute an durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenem Naphtylamin auf etwa 90 Proc., als an Stelle des im vorigen Reductionsversuch angewandten Nitronaphtalins ein solches aus Naphta krystallisiertes vom Erstarrungspunkt  $54,25^{\circ}$  benutzt wurde (s. I. 2). Da ein solches Product aber zu theuer ist, um mit Vortheil zur Fabrikation von Naphtylamin verwandt zu werden, so wurden die weiteren Reductionsversuche mit dem nach 3. b) erhaltenen Nitronaphtalin, welches einen Erstarrungspunkt von  $50,5^{\circ}$  zeigte, durchgeführt. Nur wurden in Zukunft die bisher zur Reduction gelangten 600 g  $\alpha$ -Nitronaphtalin auf 656 g erhöht, um das in demselben enthaltene Wasser auszugleichen.

Trockenbestimmungsversuche: Bei  $122^{\circ}$  längere Zeit erhitzt, werden 18,5 Proc. Wasser (= 81,5 proc.), im Wasserbad nur 11 Proc. (= 89 proc.), während durch einfaches Schmelzen und erstarren lassen, nach dem Absaugen des Wassers 8,5 Proc. Wasser (= 91,5 proc.) abgegeben werden.

Mit Naphta umkrystallisirt, resultirt ein Product vom Erstarrungspunkt  $54,25^{\circ}$ .

Da sich ferner das  $\alpha$ -Naphtylamin in chlorhaltiger Salzsäure roth löst, unter Entstehung eines häutigen Rückstandes, so wurde in Zukunft an Stelle der bisher

chlorhaltigen Salzsäure eine möglichst chlorfreie verwandt.

Unter Berücksichtigung aller dieser Momente lasse ich nunmehr die Beschreibung desjenigen Reductionsversuches folgen, nach welchem ein grösserer 25 k-Versuch ausgeführt wurde.

1. Reduction. 800 g gesiebte Eisenspäähne werden mit 40 g chlorfreier Salzsäure von  $20,5^{\circ}$  Bé. und 400 g Wasser gemengt und bei einer im Ölbad herrschenden Temperatur von  $70^{\circ}$ , 656 g 91,5 proc. Nitronaphtalin vom Erstarrungspunkt  $50,5^{\circ}$ , innerhalb 3 bis 4 Stunden (20 bis 25 g alle 5 Minuten) bei  $80$  bis  $85^{\circ}$  eingetragen und während weiterer 7 bis 8 Stunden dabei gehalten. Das Gewicht der strahlig krystallinisch erstarrten Schmelze beträgt 1,84 k. Die Hälfte derselben wurde mit 50 g gelöschtem Kalkbrei aus einem eisernen Kessel mittels auf  $150$  bis  $265^{\circ}$  erhitzten Wasserdämpfen destillirt.

2. Destillation mit Wasserdämpfen. In der 2 bis 3 l haltenden Blechflasche A (Fig. 43) befindet sich kochendes Wasser. Um den etwa entstehenden Überdruck auszugleichen, ist eine bis auf den Boden der Flasche reichende lange Glasröhre eingesetzt. Die entwickelten Wasserdämpfe passiren eine schlangenförmig gebogene Kupferröhre B, in welcher dieselben durch untergesetzte Bunsenbrenner auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden. Um diese zu messen, ist die Kupferröhre mit einem T-Stück C verbunden, in dessen aufwärts gerichteten, aber nach unten abgeschlossenen Röhrenansatz sich Öl befindet. Letzteres nimmt die Temperatur der darunter herziehenden Wasserdämpfe an und diese kann mittels eines eingesetzten Thermometers gemessen werden. Von da führen die heissen Wasserdämpfe auf die Oberfläche der in dem eisernen Topf befindlichen mit Kalk verrührten Naphtylaminschmelze. In einen zweiten Tubus des Kessels D führt ein Thermometer, aus einem dritten eine gebogene Glasröhre, welche mit einem Kühler in Verbindung steht. Diese condensirt dann die das Naphtylamin fortführenden Wasserdämpfe, welche dann in der Vorlage E aufgefangen werden. Die Flamme unter dem Eisentopf D wird so regulirt, dass die Temperatur im Innern desselben nicht wesentlich von derjenigen der bei C gemessenen heissen Wasserdämpfe abweicht.

Zunächst destillirt Wasser über. Beträgt dessen Menge etwa 250 cc, so ist die Temperatur im Kessel auf etwa  $150^{\circ}$  gestiegen, und es beginnt Naphtylamin überzugehen,

welches bald in Form einer hellgelben Masse erstarrt. Eine Probe derselben löst sich vollkommen klar in verdünnter Salzsäure auf und nur in dem Fall, dass das zur Reduction verwandte  $\alpha$ -Nitronaphtalin naphthalinhaltig, bleibt ein kleiner Rückstand. Die Temperatur der Wasserdämpfe steigt allmählich auf 260 bis 265°. Die letzten Antheile des dabei übergehenden  $\alpha$ -Naphtylamins erstarren oftmals etwas schwerer und hinterlassen auch beim Lösen in verdünnter Salzsäure eine geringe Menge theeriger Substanzen.

Bei 240° stieg das Thermometer nur noch sehr langsam und wurde von hier an begonnen aufzufangen.

a) Erstarrungspunkte und Gewichte der einzelnen Fractionen.

- |  |                    |
|--|--------------------|
| 1. 240 bis 48°, etwas wasserhaltig, Erstarrungsp. = 45,5° = 129 g, bei 130° entwässert | - = 46,75°,        |
| 2. 248 bis 52°   | - = 48,25° = 146 g |
| 3. 252 - 60°   | - = 48° = 97 g     |
| 4. 260 - 90°   | - = 46,25° = 17 g  |

Zusammen 389 g

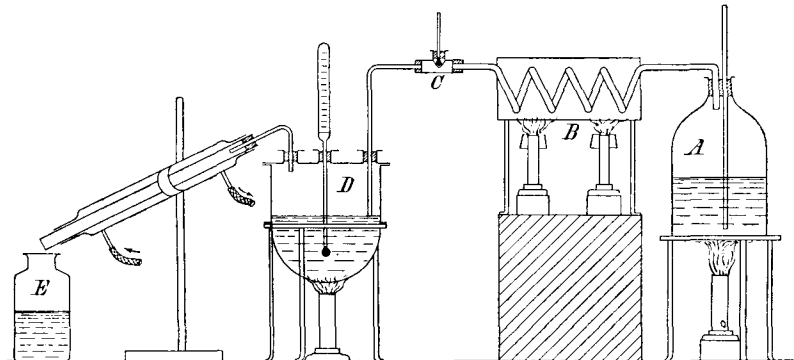


Fig. 43.

Die Dauer einer solchen Destillation beträgt etwa 5 Stunden und die dabei übergehende Wassermenge etwa 4 l.

Die Gesamtmenge des so erhaltenen Naphtylamins schwankt zwischen 406 bis 418 g für die Hälfte einer Schmelze.

3. Destillation des rohen Naphtylamins bei vermindertem Luftdruck. 400 g des durch Schmelzen ziemlich ent-

b) Ein im Handel befindliches bei 130° entwässertes Naphtylamin zeigte den Erstarrungspunkt 46°. Die nach diesen Versuchen ausgeführten 25 k-Versuche ergaben befriedigende Resultate.

#### B. Darstellung von p-Phenylendiamin aus Amidoazobenzol.

Diese Bildungsweise des p-Phenylendiamins ist der Gegenstand des von Witt am 30. 3. 94 eingereichten, am 16. 7. desselben Jahres aufgelegten und unter No. 80 323 ertheilten Patentes<sup>1)</sup>.

1. Reduction des Amidoazobenzols. 4,67 k ( $\frac{1}{5}$  Mol.) salzsaures Amidoazobenzol, entsprechend 6,7 k einer etwa 70 proc. Paste, kommen mit 13 k Wasser und 2 k denaturirtem Alkohol in einen mit Rührwerk versehenen, schmiedeeisernen Kessel (Fig. 45), der von einem als Wasserbad dienenden Bottich umgeben ist. Während das Rührwerk etwa 70 Umdrehungen in der Minute macht und die Temperatur im Innern durch Erhitzen des aussen befindlichen Wassers auf etwa 60° gestiegen ist, werden langsam 3 bis 5 k Zinkstaub, vielleicht alle 5 Minuten 75 g, bei *a* eingetragen.

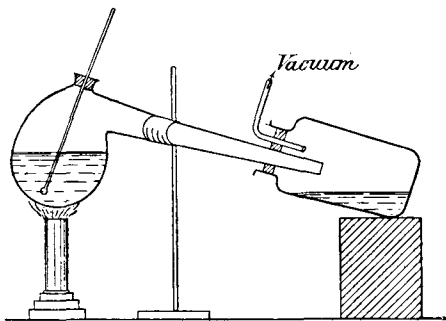


Fig. 44.

wässerten rohen Naphtylamins, wurden in einer mit Thon bestrichenen Retorte (Fig. 44) mit eingesenktem Thermometer, über freier Flamme bei vermindertem Luftdruck destillirt. Um dieses zu ermöglichen, wurden die weithalsigen Vorlagen luftdicht mit dem Hals der Retorte und der zum „Vacuum“ führenden Röhrenleitung verbunden. Die einzelnen Vorlagen waren tarirt und wurden nach Bedarf gewechselt.

<sup>1)</sup> Da der Verfasser nachweislich bereits Ende 1893 die nöthigen Schritte zur Herstellung des p-Phenylendiamins nach diesem Verfahren unternommen hat, so tritt gegen denselben nach § 5 des Patentgesetzes die Wirkung des Patentes nicht ein.

Dadurch hat sich die Temperatur auf  $70^{\circ}$  erhöht, beginnt aber nach erfolgter Reduction zu fallen. Zur Vollendung der letzteren

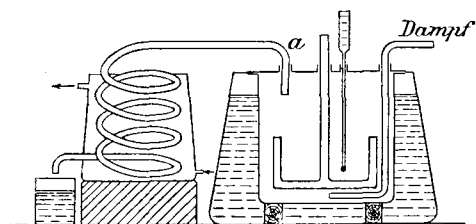


Fig. 45.

ren wird auf  $90^{\circ}$  erhitzt und dabei  $\frac{1}{2}$  Stunde gehalten. Danach wird vorsichtig etwa 1 k Soda hinzugefügt und nach dem Vorlegen der

Kolbens münden 3 Glasröhren, von denen die eine am Ende zu einer dünnen Spitze ausgezogen ist und bis auf den Boden des Kolbens reicht. Dieselbe steht mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung und dient dazu, durch das Austreten kleiner Kohlensäurebläschen einen etwa eintretenden Siedeverzug und das damit in Verbindung stehende „Stossen“ zu vermeiden. In dem Gefäß A befindet sich die ursprüngliche Lösung, welche durch Öffnen des Quetschhahns bei a nach Bedarf in den Kolben B fließt. Die aus demselben entweichenden Dämpfe gehen durch das Rohr b, werden durch den Kühler C condensirt und gelangen schliesslich in die Flasche D, aus welcher das Condensations-

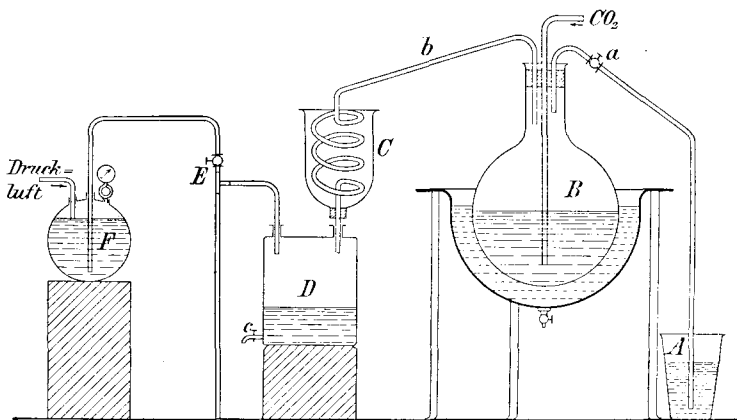


Fig. 46.

Kühlschlange mittels eines kräftigen Dampfstromes zunächst der Alkohol, dann das entstandene Anilin überdestillirt. Das alkoholische Destillat beträgt etwa 3 l und zeigt  $40^{\circ}$  Tr.; dasselbe wird ohne Weiteres der nächsten Operation zugegeben. Zur Gewinnung des Anilins destillirt man etwa 25 bis 26 l ab und scheidet dasselbe aus diesem Destillat, durch Zusetzen von Salz, in einer Menge von 1 bis 5 k ab. Die im Kessel zurückbleibende Flüssigkeit, eine wässrige Lösung von p-Phenylendiamin, wird durch Absaugen von beigemengtem Zinkoxydhydrat befreit und mit etwa 3 l heissem Wasser nachgewaschen; das Volumen beträgt dann 45 bis 50 l.

2. Abscheidung des p-Phenylendiamins. Aus der vorher gewonnenen wässrigen Lösung des p-Phenylendiamins lässt sich dasselbe am besten durch Eindampfen auf etwa 6 l bei vermindertem Druck gewinnen. Das Eindampfen geschieht in einem 12 bis 15 l haltenden starkwandigen Glaskolben B (Fig. 46), der in einer kleinen, mit Dampf heizbaren Abdampfpfanne steht, die als Wasserbad dient. In den Hals des

wasser aus dem seitlichen Tubus c abgelassen werden kann. Die Druckverminderung geschieht durch eine Körting'sche Pumpe E, die durch ein unter 2 Atm. Druck stehendes Wasser gespeist wird, welches letzteres aus einem Druckkessel zufließt, mit Hülfe der damit in Verbindung stehenden Druckluft. Die Pumpe liefert für sich allein ein Vacuum von 68 cm Quecksilbersäule, 44 cm, wenn mit dem Apparat verbunden. Die Verdampfungsfähigkeit damit beträgt 5 l innerhalb 3 Stunden, wobei 1800 l Wasser verbraucht werden.

Nach dem Erkalten der auf 6 bis 7 l eingedampften Lösung wird das auskrystallisirte p-Phenylendiamin durch Schleudern von der Mutterlauge befreit und danach geschmolzen. Die Ausbeute beträgt etwa 2,00 k, entsprechend etwa 90 Proc. der Theorie. Aus der Mutterlauge können mit Hülfe von 0,5 bis 0,75 Salzsäure von  $20^{\circ}$  Bé. noch etwa 150 g salzsaures p-Phenylendiamin gewonnen werden.

3. Eigenschaften der p-Phenylendiaminbase. Das so dargestellte p-Phenylendiamin stellt eine schwarzbraune

krystallinische Masse dar, welche zwar noch nicht rein, doch für die meisten Fälle zur Herstellung von wasserlöslichen Indulinen genügt, wie eine weiter unten beschriebene, und damit ausgeführte Schmelze zeigt.

Bestimmt man den Gehalt an Stickstoff dieses Products und rechnet denselben auf p-Phenylendiamin um, so ergeben sich 64,23 Proc. Eine Chlorbestimmung ergab 18,7 Proc. Chlor. Beim Glühen wird das p-Phenylendiamin zunächst schwarz, dann verglüht die Kohle und es hinterbleibt ein weisses, stark chlorhaltiges Salz, welches wohl der Hauptsache nach aus Kochsalz besteht. Der Schmelzpunkt liegt bei 137 bis 138°, während reines p-Phenylendiamin bei 147° schmilzt.

Der Erstarrungspunkt liegt bei 133°, während die Handelsproducte einen solchen von 138° zeigen.

In Wasser und verdünnter Salzsäure ist das Product klar löslich. Beim Lösen in Alkohol hinterbleibt ein nur geringer Rückstand, in Äther und Benzol mehr.

4. Reinigung der Base. Bei der Behandlung des rohen p-Phenylendiamins in Soxhlet's Extractionsapparat mit Benzol, erhält man dasselbe in Form schwachröthlich gefärbter Krystalle von annähernd richtigem Schmelzpunkt. Der in Benzol unlösliche Rückstand beträgt 33 Proc., wovon 31,5 Proc. Kochsalz in Folge zu weitgehenden Eindampfens, 2,1 Proc. aber organische Substanz sind. Dampft man die wässrige Lösung von p-Phenylendiamin in offenen Gefässen ein, so enthält dasselbe zwar nur 10 Proc. Rückstand, aber derselbe besteht aus 8,5 Proc. organischer Substanz, welche durch Oxydation der Base entstanden sind.

Um grössere Mengen p-Phenylendiamin mit Benzol zu extrahiren, dient nachstehender Apparat, der nur das Princip eines selbstthätigen Extractionsapparates veranschaulichen soll, in seinen Einzelheiten desswegen gewiss noch verbesserungsfähig ist. Derselbe besteht aus 3 Theilen (Fig. 47). *A* stellt ein doppelwandiges, aus dünnem Bleiblech gefertigtes und mit Siebboden *a* versehenes cylinderförmiges Gefäss vor, welches mit dem zur Extraction bestimmten Material gefüllt wird. Zu dem Zweck wird über dem Siebboden *a* ein danach geformtes Wollentuch ausgebreitet, auf dieses das rohe p-Phenylendiamin bis zu  $\frac{2}{3}$  des Kesselinhalts geschichtet und dieser dann mit einem als Flantsche dienenden Deckel geschlossen, der durch eine mit Mennige und Glycerin getränkte Asbestplatte aufgedichtet wird. Aus diesem

Deckel führt ein Rohr, welches mit einer darüber befindlichen Kühlschlange in Verbindung steht. Der untere Theil des Gefässes *A* besteht aus einem trichterartig verlängerten Boden, der in ein Rohr ausläuft, welches einerseits mit einem zum Einfüllen des Benzols dienenden Trichter *B*, andererseits mit dem zur Aufnahme des mit p-Phenylendiamin gesättigten Benzols dienenden Gefässes *C* in Verbindung steht. Die nach beiden Theilen hinführenden Röhren, können durch je einen Hahn *b* und *c* verschlossen werden.

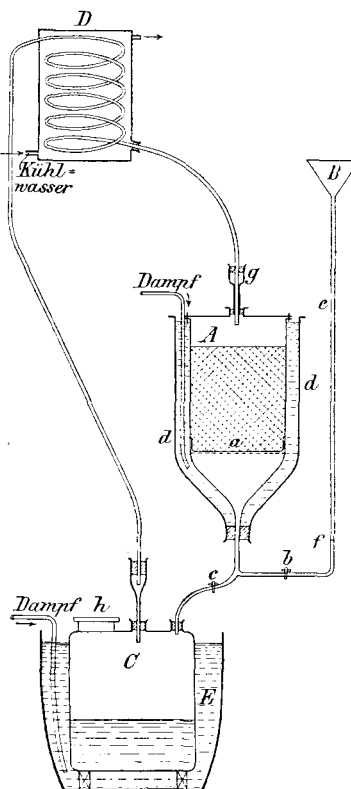


Fig. 47.

Der Zwischenraum *d* dient zu Aufnahme von Wasser, welches durch ein Dampfrohr erhitzt, das im Innern von *A* befindliche Benzol im Kochen hält.

Ist *A* mit p-Phenylendiamin gefüllt, so wird Hahn *c* geschlossen, *b* geöffnet und durch den Trichter *B* das zur Extraction nothwendige Benzol eingefüllt, dessen Stand an dem zwischengefügten Glasrohre *e*—*f* erkannt werden kann.

Danach wird *b* wieder geschlossen und das in *d* befindliche Wasser durch Einleiten von Dampf so hoch erhitzt, dass das in *A* befindliche Benzol in gelindes Kochen geräth, was durch den bei *g* befindlichen Vorstoss, in Folge des condensirten und zurückfliessenden Benzols beobachtet wird. Nach einiger Zeit wird der Dampf abgestellt und sobald kein

<sup>2)</sup> Schultz: Chemie des Steinkohlentheers, 1. Aufl. S. 393.

Benzol mehr bei *g* zurückfliesst, Hahn *c* geöffnet, wodurch das mit p-Phenylendiamin gesättigte Benzol in das aus dünnem Bleiblech gefertigte cylinderförmige Gefäss *C* läuft. Ist das geschehen, so wird Hahn *c* wieder geschlossen und das in dem Bottich *E* befindliche Wasser, welches das Gefäss *C* umgibt, durch Einleiten von Dampf erhitzt. Dadurch destillirt das Benzol allmählich hoch, wird in dem Kühler *D* condensirt und läuft in dünnem Strahl durch den Vorstoss *g* nach *A* zurück. Ist alles Benzol aus *C* nach *A* destillirt, so wird ev. unter Zusatz von etwas Benzol die Extraction in der vorher beschriebenen Weise begonnen und so oft wiederholt, bis alles p-Phenylendiamin ausgezogen ist. Dann wird das Gefäss *A* von Neuem beschickt und wie bekannt das in *C* befindliche Benzol mehrmals durchdestillirt. Dadurch wird das Gefäss *C* allmählich mit reinem p-Phenylendiamin gefüllt. Um dasselbe daraus zu entfernen, wird es zunächst durch Destillation vom Benzol befreit, welches dann bei *g*, ohne mit *A* verbunden zu sein, in einer besonderen Vorlage aufgefangen wird. Nach dem Öffnen des weiten Mannlochs *h*, kann das rückständige p-Phenylendiamin mit Leichtigkeit aus *C* entfernt werden.

Phenylenblau. Schmelze mit rohem p-Phenylendiamin. In einem eisernen Rührkessel werden 100 g p-Phenylendiaminbase und 35 g salzsaures p-Phenylendiamin bei 150° geschmolzen und in die geschmolzene Masse langsam 36 g  $\alpha$ -Nitronaphtalin eingetragen. Es ist anzurathen, die Temperatur dabei nicht über 170° steigen zu lassen, nach dem Eintragen aber etwa 3 Stunden auf 180 bis 190° zu erhitzen. Eine Probe löst sich dann grünlichblau in conc. Schwefelsäure. Die Schmelze, deren Gewicht 150 g beträgt, wird gepulvert und in 4 l Wasser, welche 200 g Salzsäure von 20° Bé. enthalten, gelöst; dabei bleibt kein Rückstand. Durch Zusatz von 5 l Kochsalzlösung wird das gebildete Phenylenblau gefällt, dessen Menge nach dem Abfiltriren, Pressen und Trocknen 150 g beträgt. Der Farbstoff weicht in keiner Weise von dem im Handel befindlichen Phenylenblau ab, woraus sich die Brauchbarkeit der rohen p-Phenylendiaminbase für diesen Zweck ergibt.

Das ablaufende Filtrat ist violett gefärbt; der darin gelöste Farbstoff stellt eine röthere Modification dar, die durch Sättigen mit Kochsalz oder durch Natronlauge gefällt werden kann, dessen Menge etwa 15 bis 18 g beträgt, aber auch  $\alpha$ -Naphtylamin, durch Reduction des Nitronaphtalins entstanden, enthält.

[Schluss folgt.]

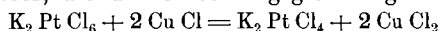
## Über die Darstellung von Kaliumplatinchlorür.

Von

Max Gröger.

Nach dem Verfahren von Thomsen<sup>1)</sup> wird Kaliumplatinchlorid mit Wasser zu einem Brei verrührt, erwärmt und feuchtes Kupferchlorür in solcher Menge eingetragen, dass noch ein kleiner Theil des Kaliumplatinchlorides unverändert bleibt, hierauf filtrirt. Beim Erkalten des Filtrates krystallisirt Kaliumplatinchlorür aus, welches nach dem Abgiessen der Mutterlauge durch Waschen mit Weingeist von Kupferchlorid befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Die Kupferchlorürmenge, welche bei diesem Verfahren verbraucht wird, ist weit grösser, als die Umsetzungsgleichung



verlangt. Das Kupferchlorür muss im Überschuss verwendet werden, wenn nicht ein allzugrosser Theil des Kaliumplatinchlorides unverändert bleiben soll; da ausserdem ein Theil des Kupferchlorüres durch die Einwirkung der Luft in unlösliches basisches Kupferchlorid übergeht, so entsteht eine ziemliche Menge Niederschlag, welche bei der darauffolgenden Filtration einen nicht unbeträchtlichen Theil der concentrirten Kaliumplatinchlorürlösung zurückhält. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nicht thunlich, weil — abgesehen davon, dass das Filtrat sehr leicht trüb durch das Filter läuft — beim Verdampfen der Waschwässer durch Einfluss des Kupferchlorides Rückbildung von Kaliumplatinchlorid stattfindet. Die Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren des Kaliumplatinchlorüres bleibt, enthält noch viel von diesem Salze gelöst, welches aus demselben Grunde daraus durch Verdampfung nicht mehr gewonnen werden kann. In Anbetracht dieser Umstände beträgt die Ausbeute an reinem Kaliumplatinchlorür nur etwa 50 Proc. der theoretischen.

Wegen der Umkehrbarkeit des Vorganges, welcher dem Thomsen'schen Verfahren zu Grunde liegt, wird durch das dabei sich bildende Kupferchlorid eine vollständige Umsetzung verhindert. Wenn man daher ein Mittel hätte, das Kupferchlorid in dem Maasse, wie es sich bildet, beständig aus der Lösung fortzuschaffen, ohne dass die übrigen in der Lösung befindlichen Stoffe davon angegriffen würden, so müsste eine vollständige Umsetzung gelingen. Ein

<sup>1)</sup> J. pr. Chemie [2] 15, S. 295.