Offenbach, im Juni 1864.

Beiträge zur Kenntniss der Kohlentheerfarbstoffe : I) Diphenylamin;

von *A. W. Hofmann* *).

Im Laufe des verflossenen Jahres habe ich **) einige Versuche über die Zusammensetzung des schönen blauen Farbstoffes veröffentlicht, welcher nach einem von den Hrn. Girard und De Laire aufgefundenen Verfahren durch die Einwirkung des Anilins auf Rosanilin und seine Salze erhalten wird.

Aus diesen Versuchen war eine sehr einfache Beziehung zwischen dem rothen Farbstoffe und dem daraus abgeleiteten Blau hervorgetreten, insofern sich letzteres als triphenylirtes Rosanilin zu erkennen gegeben hatte :

*) Aus den Monatsberichten der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin mitgetheilt.

**) Compt. rend. LVI, 945; LVII, 25.

Derselbe Gegenstand ist seitdem von Schiff*) bearbeitet worden. In einer kurz nach meiner ersten Mittheilung veröffentlichten Note theilt Derselbe das Ergebniss seiner Versuche über die Zusammensetzung des Anilinblau's mit, welches von dem meinigen wesentlich abweicht. Nach Schiff ist das Anilinblau, nicht, wie ich angegeben, ein Triamin von derselben Constitution wie das Rosanilin selbst, sondern ein Tetramin, welches sich als eine Verbindung von Rosanilin mit Triphenylamin betrachten lässt :

Diese Formel ist minder einfach, als die von mir aufgestellte; sie ertheilt dem Blau eine Constitution, welche kaum von einer Analogie getragen wird; endlich bedingt sie eine verwickeltere Bildungsgleichung.

Obwohl nun Schiff die von ihm aufgestellte Formel als das Resultat einer unvollendeten Untersuchung bietet, so legten mir seine Angaben nichts destoweniger die Pflicht auf, die aus meiner Arbeit hervorgegangene Ansicht über das Anilinblau durch weitere Versuche zu bethätigen.

Im Folgenden sind die Analysen, aus welchen die Formel des Anilinblau's abgeleitet wurde, mit *a* bezeichnet; die mit *b* bezeichneten sind neue Analysen, welche mit Producten einer späteren Fabrication ausgeführt wurden. Die Versuchszahlen sind jedesmal mit den theoretischen Werthen der Formel von Schiff und der meinigen zusammengestellt.

				<i>Freie Base.</i>					
				$\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}$		Versuch			
				(A. W. H.)		(A. W. H.)			
						<i>a.</i>		<i>b.</i>	
$\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}$									
(Schiff)									
C_{88}	456	80,85		C_{88}	456	83,81	83,89	83,13	—
H_{88}	36	6,38		H_{88}	33	6,20	6,18	6,04	—
N_4	56	9,93		N_3	42	—	—	—	8,16
O	16	2,84		O	16	—	—	—	—
<hr/>				<hr/>		<hr/>			
564 100,00				547 100,00.					

*) Compt. rend. LVI, 1234 (diese Annalen CXXVII, 342).

Chlorid.

$C_{38}H_{35}N_4Cl$ (Schiff)				$C_{38}H_{32}N_3Cl$ (A. W. H.)				Versuch (A. W. H.)			
								a.		b.	
C_{38}	456	78,28		C_{38}	456	80,64	80,58	80,57	—	80,67	—
H_{35}	35	6,01		H_{32}	32	5,66	5,70	5,71	—	5,67	—
N_4	56	9,61		N_3	42	7,43	—	—	—	7,76	—
Cl	35,5	6,10		Cl	35,5	6,27	—	—	6,10	6,73	—
582,5 100,00				565,5 100,00.							

Bromid.

$C_{38}H_{34}N_4Br$				$C_{38}H_{32}N_3Br$				a.			
C_{38}	456	72,73		C_{38}	456	74,75	74,60	—	—	—	—
H_{35}	35	5,58		H_{32}	32	5,25	5,37	—	—	—	—
N_4	56	8,93		N_3	42	6,88	—	7,59	—	—	—
Br	80	12,76		Br	80	13,12	—	—	12,59	—	—
627 100,00				610 100,00.							

Nitrat.

$C_{38}H_{35}N_5O_3$				$C_{38}H_{32}N_4O_3$				a.			
C_{38}	456	74,88		C_{38}	456	77,03	77,55	77,17	—	—	—
H_{35}	35	5,75		H_{32}	32	5,40	5,36	5,41	—	—	—
N_5	70	11,49		N_4	56	9,46	—	—	—	—	—
O_3	48	7,88		O_3	48	8,11	—	—	—	—	—
609 100,00				592 100,00.							

Triphenyl-Leucanilin.

$C_{38}H_{33}N_3$				a.			
C_{38}	456	85,88		85,75	—	—	—
H_{33}	33	6,21		6,15	—	—	—
N_3	42	7,91		—	—	—	—
531 100,00.							

Die vorstehenden Analysen scheinen mir die Zusammensetzung des Anilinblau's in hinreichender Weise zu begründen und ich nehme keinen Anstand, die von mir für diesen Körper aufgestellte Formel aufrecht zu erhalten.

Die Wiederaufnahme des Studiums des Anilinblau's hat mich zu einigen Beobachtungen geführt, in denen eine weitere Bestätigung meiner Ansicht gegeben ist.

Unterwirft man Rosanilin der trockenen Destillation, so erfolgt eine unregelmäßige Zersetzung; unter reichlicher Ammoniakentwicklung geht eine beträchtliche Menge flüssiger Base über (zwischen 40 und 50 pC.), während eine aufgeblasene Kohle in der Retorte zurückbleibt. Der Hauptbestandtheil des flüssigen Destillats ist *Anilin*.

Aethylrosanilin, das käufliche Anilinviolet, wie es von den Hrn. Simpson, Maule und Nicholson bereits im Großen fabricirt wird, zeigt bei der Destillation ganz ähnliche Erscheinungen. Aus dem flüssigen Destillat läßt sich durch fractionirte Destillation eine erhebliche Menge *Aethyl-anilin* abscheiden, dessen Gegenwart durch die Untersuchung des Platinsalzes festgestellt wurde.

Ueber die Beziehung des mittelst Jodäthyls dargestellten Anilinviolets zu dem Anilinroth konnte kein Zweifel obwalten. Wenn nun, wie die Analyse andeutet, das Anilinblau zu dem Anilinroth in einem ähnlichen Verhältniß steht, so durfte man erwarten, daß sich unter den Destillationsproducten des Anilinblau's, d. h. des phenylirten Rosanilins, das *phenylirte Anilin*, das *Diphenylamin*, würde auffinden lassen. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf das Unzweideutigste bestätigt.

Mein Freund, Hr. Charles Girard zu Lyon, hat die große Gefälligkeit gehabt, eine beträchtliche Menge Anilinblau's für diesen Versuch zu opfern. Das mir übersendete Destillationsproduct war braun und dickflüssig. Bei der Rectification ging eine schwach gefärbte Flüssigkeit über und das bei 300° stationär werdende Thermometer bekundete die Destillation einer bestimmten Verbindung.

Als die zwischen 280 und 300° übergehende Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, erstarrte sie als bald zu einem zumal in concentrirter Chlorwasserstoffsäure schwerlöslichen Chlorid, welches durch Waschen mit und endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt

wurde. Mit Ammoniak zersetzt lieferte es farblose Oeltropfen, welche sich nach einigen Augenblicken in eine harte, weisse Krystallmasse verwandelten.

Die so erhaltenen Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Blumengeruch, und aromatischen, hintennach brennenden Geschmack. Sie schmelzen bei 45° C. zu einem gelben Oele, welches constant bei 300° C. siedet. In Wasser sind sie fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung zeigt irgend welche alkalische Reaction. Mit concentrirter Säure übergossen verwandeln sich die Krystalle augenblicklich in die entsprechenden Salze, welche aber ausserordentlich geringe Beständigkeit besitzen. Schon beim einfachen Uebergiessen mit Wasser scheidet sich die Base in Gestalt von Oeltropfen ab, welche schnell zu Krystallen erstarren. Aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze z. B. läßt sich jede Spur Säure durch längeres Waschen mit Wasser entfernen.

Die Analyse der Base hat zu der Formel $C_{12}H_{11}N$ geführt. Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Salzes, welches sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, an der Luft bald blau werdenden Nadeln erhalten läßt, ist $C_{12}H_{11}N, HCl$. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich diese Base als Diphenylamin

anspreche.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, daß der streng experimentale Beweis für diese Betrachtung noch fehlt, indem ich bei der Aethylirung auf Schwierigkeiten gestossen bin, welche sich bis jetzt nicht haben beseitigen lassen. Ich bedauere diese Lücke um so mehr, als frühere Erfahrung bei dem mit dem Diphenylamin isomeren Xenylamin

welches ich längere Zeit für Diphenylamin gehalten, die Nothwendigkeit systematisch durchgeführter Aethylirung für die Erkenntnifs der wahren Natur derartiger Körper aufs Neue bestätigt hatte.

Das Diphenylamin zeigt eine eigenthümliche Reaction, welche diesen Körper von allen ähnlichen bis jetzt bekannten leicht unterscheiden läßt und gleichzeitig einen Nachweis seiner nahen Beziehung zu dem farbezeugenden Anilin liefert.

Mit concentrirter Salpetersäure übergossen färbt sich das Diphenylamin so wie seine Salze alsbald prachtvoll blau. Die Erscheinung zeigt sich am Schönsten, wenn man die Base mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergießt und alsdann tropfenweise Salpetersäure zusetzt. Sogleich färbt sich die ganze Flüssigkeit tief indigoblau. Mittelst dieser Reaction läßt sich die Gegenwart selbst kleiner Mengen von Diphenylamin nachweisen. Es gelang mir auf diese Weise, die Base unter den Destillationsproducten des Rosanilins, des Leucanilins und selbst des Melanilins nachzuweisen, oder seine Gegenwart unter den Destillationsproducten dieser Körper wenigstens wahrscheinlich zu machen, denn es könnten sich ja immer noch andere Substanzen finden, welche ähnliches Verhalten zeigen.

Die Bildung aus dem Melanilin ist besonders interessant, insofern sie eine allgemeine Methode für die Darstellung der secundären aromatischen Monamine andeutet.

Der Körper, welchem diese blaue Farbe angehört, bildet sich auch bei der Einwirkung anderer oxydirender Agentien. Versetzt man die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man stets eine blaue Lösung, aus der sich nur bei starker Concentration der Lösungen das Platinsalz, und zwar immer unerquicklich stark gefärbt, absetzt.

Mischt man Diphenylamin mit Toluidin und behandelt die Mischung nach einem der Verfahren (mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure), welche, wenn man Phenylamin angewendet hätte, Anilinroth geliefert haben würde, so erhält man eine Schmelze, welche sich in Alkohol mit prachtvoll violettblauer Farbe löst. Der so entstandene Körper, wahrscheinlich

besitzt die Eigenschaft eines wahren Farbstoffes.

Eine alkoholische Lösung von Diphenylamin liefert auf Zusatz von Brom eine gelbe krystallinische Fällung, welche, in kaltem Alkohol schwer löslich, aus siedendem in schönen seidigen Kryställchen anschießt. Die Analyse zeigt, daß sie $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_4\text{N}$ enthalten, eine Formel, welche die Gruppierung

wahrscheinlich macht.

Mit Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen ein dickes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser und Alkali gewaschen und aus siedendem Alkohol — in dem sie schwerlöslich — umkrystallisirt, wird die neue Verbindung in schönen Krystallnadeln erhalten. Die Analyse bestätigte die theoretische Voraussetzung :

Dieser Körper ist der Ausgangspunkt einiger Versuche geworden, welche hier kurz erwähnt werden sollen, auf welche ich indessen später zurückzukommen gedenke. Mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen verwandelt er sich in der Kälte in eine gut krystallisirende lichtgelbe Verbindung :

welche sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischem Natron löst und dabei in Benzoësäure und prachtvolle gelbrothe Nadeln eines neutralen Körpers

zerfällt.

Wendet man, statt der gewöhnlichen, Ueberschufs der stärksten rauchenden Salpetersäure an, so fällt auf Zusatz von Wasser eine etwas tiefer gelb gefärbte krystallinische Substanz, wahrscheinlich :

In alkoholischem Kali löst sich dieser Körper mit der prachtvollsten carmoisinrothen Farbe und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelbes krystallinisches Pulver, während benzoësaures (?) Kali in Lösung bleibt.

Das gelbe Pulver liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothgelbe Nadeln mit metallisch-blauem Reflex. Ihre Zusammensetzung

ist durch die Analyse festgestellt.

Mit der chemischen Geschichte dieser Verbindungen hoffe ich in einer besonderen Mittheilung bekannt zu machen.