

244. A. W. Hofmann: Phenylendiamin als Nebenproduct der Anilinfabrikation.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCVII; vorgetr. vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit erfuhr ich, dass sich in der bekannten Anilinfabrik des Hrn. J. W. Weiler in Köln grössere Mengen hochsiedender Anilinöle angesammelt hätten. Ich glaubte, dass hier die höheren Homologen des Anilins vorlägen, von denen mir die HH. Martius und Mendelsohn schon früher mehrfach erhebliche Mengen zur Verfügung gestellt hatten. Da diese in den Werkstätten meiner Freunde in letzter Zeit nicht mehr so oft aufgetreten sind, so ersuchte ich Hrn. Weiler, mir freundlichst eine Probe dieser hochsiedenden Oele zu überlassen. Statt einer Probe übersandte mir Hr. Weiler zwei grössere Metallballons, welche beiläufig 20 Kg. dieser Basen enthielten, wofür ich ihm hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Das Oel war tiefbraun gefärbt und dickflüssig und schien auf den ersten Blick zur näheren Untersuchung nicht eben einladend. Das Oel siedete bei sehr hoher Temperatur, besass aber keinen constanten Siedepunkt; neun Zehnthelle gingen zwischen 270 und 300° über.

Im Begriff, durch fractionirte Destillation näheren Aufschluss über die Natur der Oele zu erhalten, beobachtete ich, dass sich beim Schüttern mit Wasser ein sehr erheblicher Theil desselben löste. Ein Fingerzeig war so gegeben für die Forschung nach Diaminen und es schien die Vermuthung, dass derartige Verbindungen vorlägen, zumal auch durch die Erinnerung gerechtfertigt, dass ich vor Jahren¹⁾ bei der Untersuchung eines ähnlichen Productes, der sogenannten *queues d'aniline* einer französischen Fabrik zuerst dem Toluylendiamin begegnet war. Die weitere Untersuchung zeigte nun in der That, dass das mir von Hrn. Weiler übersandte Oel zum grossen Theil aus reinem Phenylendiamin bestand.

Die Reindarstellung der Verbindung bietet keine Schwierigkeit. Das braune Oel wird mit einem Ueberschusse roher Salzsäure versetzt, wodurch eine starke Wärmeentwicklung bedingt wird. Nach dem Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer grauen Krystallmasse, welche in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst wird. Hierbei bleibt eine nicht unerhebliche Menge nicht basischer, öllartiger und harzartiger Substanzen zurück. Man filtrirt durch ein nasses Filter und erhält beim Erkalten oder falls man zuviel Wasser angewendet hat nach dem Abdampfen Krystalle, welche, mit etwas concentrirter Salzsäure gewaschen, nahezu weiss werden. Für die Analyse wurden sie nochmals mit etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Chlorbestimmung zeigte, dass sie aus reinem chlorwasserstoffsäuren Phenylendiamin bestanden.

¹⁾ Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. XI, 518.

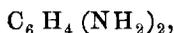
Der Formel:



entsprechen folgende Chlorprocente

	Theorie.	Versuch.
Chlor	39.22	39.28.

Zum Ueberflusse wurde auch noch die Base aus dem salzsauren Salze dargestellt. Beim Zersetzen des letzteren mit concentrirter Natronlauge stieg sie als braune Flüssigkeit auf die Oberfläche, welche abgehoben und mit festem Natriumhydrat entwässert, durch Destillation im Wasserstoffstrom als eine bei 280° siedende, farblose, beim Erkalten krystallinisch erstarrende, an der Luft schnell braun werdende Flüssigkeit erhalten wurde. Die Krystalle schmelzen bei 63°. Diese Eigenschaften charakterisiren das von mir früher aus Dinitrobenzol erhaltene Phenylendiamin:



dessen Identität überdies durch die Analyse festgestellt wurde:

	Theorie.	Versuch.
C ₆	72	66.66
H ₈	8	7.40
N ₂	28	25.94
	<hr/>	<hr/>
	108	100.00.

Das Vorkommen des Phenylendiamins unter den Nebenproducten der Anilinfabrikation bedarf keiner besonderen Erklärung; es verdankt offenbar dem Umstande seine Entstehung, dass sich bei der Nitrirung des Benzols ein Theil in Dinitrobenzol verwandelt hatte, welches später amidirt worden war.

Sollte die Bildung von Phenylendiamin als Nebenproduct der Anilinfabrikation des Oefteren vorkommen, so wäre vielleicht Gelegenheit gegeben, die Darstellung des von Hrn. Martius entdeckten schönen Phenylbrauns wieder schwunghafter aufzunehmen.

Die Gewinnung grösserer Mengen von Phenylendiamin, dessen Darstellung im Kleinen einige Schwierigkeiten darbietet, ist Veranlassung gewesen, dass die Bearbeitung dieses merkwürdigen Körpers im hiesigen Universitäts-Laboratorium von verschiedener Seite in Angriff genommen worden ist. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll der Gesellschaft zur geeigneten Zeit Mittheilung gemacht werden.