

- Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen.
Sitzungsbericht vom 4. October 1875.
Centralblatt für Agriculturchemie. December.
Archives des sciences physiques et natur. de Genève. No. 215. (November.)
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 9, 10.
Bulletin de la Société chimique de Paris.
Moniteur scientifique Quesneville. December.
Revue scientifique. No. 22, 23, 24.
Journal of the Chemical Society. November.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 6. Jaarg. No. 3.
Gazzetta chimica italiana, fasc. 7, 8.

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 218, Heft 4, 5.
Comptes rendus. No. 20, 21, 22, 23.

Mittheilungen.

462. F. von Dechend und H. Wichelhaus: Ueber Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol.

(Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juni von Hrn. Wichelhaus.)

Die Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol ist in letzter Zeit mehrfach Gegenstand der Besprechung in diesen Berichten gewesen¹⁾. Nachdem die Thatsache mitgetheilt war, dass diese Reaction im grossen Maassstabe zur Herstellung von Fuchsin benutzt werde, wurde darauf hingewiesen, dass kleinere Versuche dieser Art seit 1860 von verschiedenen Chemikern angestellt worden seien. Dabei blieb unerwähnt, dass Städeler im Jahre 1865²⁾ solche Versuche unter sehr bestimmt angegebenen Verhältnissen und mit auffallendem Resultate ausgeführt hat. In der That schienen die Städeler'schen Versuche für die Technik zunächst wenig Werth zu haben, weil sie mit reinem Anilin und Nitrobenzol ausgeführt wurden und zu einem blauen Farbstoff führten, während die Versuche, welche technisch benutzbar werden sollen, stets mit toluidin- resp. nitrotoluolhaltigen Substanzen ausgeführt werden und die Bildung rother Farbstoffe bezwecken. Nichtsdestoweniger erscheint es richtig, eine an und für sich nicht ganz klare Reaction zuerst unter Einhaltung der einfachsten Bedingungen zu studiren und wir erklären daher in dieser Mittheilung hauptsächlich die Einwirkung reinen Anilins auf reines Nitrobenzol,

¹⁾ Diese Ber. VI, 25. 423. 1072.

²⁾ Aus Vierteljahrsschr. der naturforsch. Ges. in Zürich, X. in Journ. pr. Ch. XCVI, 65.

indem wir den Verlauf der Reaction bei Anwesenheit von Toluidin oder Nitrotoluol nur mit vorläufigen Bemerkungen schliesslich erwähnen.

1) Untersuchung des Städeler'schen Blau's.

Städeler's Versuche wurden mit Hinzufügung von Salzsäure angestellt. Ein besseres Mittel der Wasserentziehung aus dem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol haben wir nicht gefunden. Im Uebrigen wurde Folgendes beobachtet.

Das Gemisch von zwei Aequivalenten Anilin und einem Aequivalent Nitrobenzol wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und die Luft vollkommen aus der Einschmelzröhre ausgetrieben, um alle fremden Einwirkungen unmöglich zu machen und die Röhre dann sechs Stunden lang der Temperatur von 230° ausgesetzt. Als die Röhre nun nach dem Erkalten herausgenommen wurde, zeigte sich ein unerwarteter Anblick. Der Röhreninhalt war in drei scharf getrennte Theile zerfallen. Ueber einem festen blauschwarzen Lack befand sich eine Flüssigkeit, die klar und farblos, mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether mischbar, sich als Wasser erwies. Unter dem Farbstoff aber sassen, dicht an einander gedrängt, Krystalle, die ein starkes Brechungsvermögen des Lichtes besassen. Sie waren mit Leichtigkeit von der festen Masse zu trennen und entwickelten, für sich mit Natronlauge übergossen, starken Ammoniakgeruch. Verschiedene Operationen lieferten eine beträchtliche Menge dieser Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser auf ihren Stickstoffgehalt in ihrer Platindoppelverbindung untersucht wurden. Dadurch erwiesen sie sich als Salmiak.

Der rückständige spröde Farblack wurde pulverisirt, mit Kali versetzt und durch überhitzten Wasserdampf von den etwa noch unzeretzt gebliebenen Oelen befreit. Nach dem Trocknen bei 100° C. wurde er unter Zusatz von Essigsäure in siedendem Alkohol gelöst, wozu bisweilen tagelange Digestionen erforderlich sind. Das Filtrat lässt dann auf Zusatz von Kaliumhydroxyd die Base fallen, welche bei 100° getrocknet, auf ihre Zusammensetzung untersucht wurde. Die Bestimmungen ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	83.60	84.14	—	—	—	—
H	5.12	5.30	—	—	—	—
N	—	—	10.4	10.5	10.34	11.06

Diesen Zahlen sehr nahe liegende Procente verlangt ein Körper, dessen Zusammensetzung $C_9 H_6 N$ ist:

C	84.38
H	4.69
N	10.92.

Es mag hinzugefügt werden, dass es durchaus gerathen ist, zur Erlangung eines reinen Productes die oben angegebene Temperatur und die Dauer der Einwirkung innezuhalten, widrigenfalls man ein Gemenge mehrerer Farben erhält. Kenntlich wird dies, sobald man das in Alkohol gelöste Product mit Ammoniak übergiesst. Liegt ein Gemenge vor, so schlägt die Farbe augenblicklich aus Blau in Braun um, der reine Körper bewahrt hingegen seine ursprüngliche blaue Farbe. Auch löst sich das Gemenge nach einstündigem Digestiren mit concentrirter Schwefelsäure in Alkalien mit brauner, der reine Körper mit blauer Farbe.

Ob das angenommene Molekulargewicht $C_9 H_6 N$ richtig ist oder nicht, konnte durch die Analyse des salzsauren Salzes annähernd weiter aufgeklärt werden.

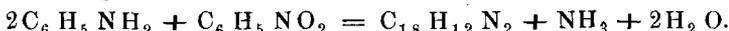
Die Bereitung desselben wurde durch Auflösen der Base in Anilin und Fällen des Salzes mittelst wässriger Salzsäure versucht. Durch heisses Wasser entfernt man das anhaftende salzsaure Anilin, sowie die freie Salzsäure.

Verschiedene Analysen von Produkten solcher Darstellungen ergaben keine übereinstimmende Zahlen.

Als aber dann die Base in Nitrobenzol gelöst, trockenes Salzsäuregas zugeleitet und das entstandene Salz mit Aether und Benzol abgewaschen wurde, fanden sich 12.8 pCt. Salzsäure in dem Producte.

Die Theorie für $C_{18} H_{12} N_2 HCl$ verlangt: 12.48.

Dass Nitrobenzol als Lösungsmittel der Farbbase benutzt wurde, fand seinen Grund in ihrer Unlöslichkeit oder vielmehr grossen Schwerlöslichkeit in siedendem Alkohol, während Anilin gleichfalls ausgeschlossen werden musste, weil dessen Trennung vom Farbstoff zu umständlich war. Die Fällung des letzteren aus Nitrobenzol mit der dreifachen Menge Aether geschah hingegen ziemlich leicht und vollständig. Zufolge der Analysen der Base und des salzsauren Salzes halten wir demnach die Städeler'sche Substanz für $C_{18} H_{12} N_2$ und nennen sie Triphenylendiamin. Als Gleichung für ihre Bildungsweise aus Anilin und Nitrobenzol gilt:



d. h. es fordern zwei Moleküle Anilin zur Blaubildung ein Molekül Nitrobenzol; ein Verhältniss, das schon Städeler durch quantitative Versuche ermittelt hatte.

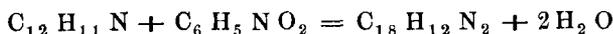
Weitere Bestätigungen dieser Auffassung ergeben sich aus folgenden Bildungsweisen des Triphenylendiamin's auf anderen Wegen.

2) Bildung des Triphenylendiamins aus Diphenylamin und Nitrobenzol.

Dass der Process der Blaubildung verwickelter Art ist, geht schon aus obiger Gleichung hervor. Es war ungewiss, ob sich zuerst

Ammoniak oder Wasser abspaltete, ob ferner beide Wassermoleküle zugleich oder nach einander austraten und ob in erster Phase Anilin auf Anilin oder Anilin auf Nitrobenzol wirkte. Jede dieser Möglichkeiten verlangte verschieden zusammengesetzte Zwischenprodukte, und zwar musste Diphenylamin das Zwischenprodukt sein, wenn, wie das Aussehen der Röhren zu lehren schien, zuerst Ammoniak austrat.

Die Gleichung:



führte dann zu demselben Endprodukt.

Gleiche Aequivalente Diphenylamin und Nitrobenzol wurden daher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und nach dem Zuschmelzen der Röhre 8 Stunden lang bei 230° digerirt. Es war nach dieser Zeit, dem Aussehen nach zu urtheilen, ein dem früheren gleicher Lack entstanden. Ueber ihm befand sich Wasser, von Salmiak aber war nichts zu entdecken. Da indessen der Process möglicher Weise noch nicht beendigt war, wurde dieselbe Röhre weitere 12 Stunden derselben Temperatur ausgesetzt. Auch da hatte keine Salmiak-Ausscheidung stattgefunden.

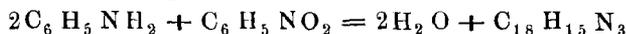
Der dunkelfarbige, spröde Lack wurde nun derselben Reinigung unterworfen, wie früher der aus Anilin mit Nitrobenzol gewonnene. Das Diphenylamin, wie Nitrobenzol, wurde durch überhitzten Wasserdampf entfernt, der Rückstand nach dem Entfernen der in Wasser löslichen Substanzen in siedendem Alkohol unter Zusatz von Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Alkali die Base niederschlagen. Von derselben wurden zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und eine Stickstoffbestimmung gemacht mit folgendem Resultat:

Theorie für $C_{18} H_{12} N_2$.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	84.38	84.70	84.09	—
H	4.69	4.65	4.93	—
N	10.92	—	—	10.92.

Da auch in den Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung herrschte, halten wir den aus Diphenylamin und Nitrobenzol gewonnenen Farbstoff für Triphenylendiamin und für identisch mit dem aus Anilin und Nitrobenzol erhaltenen Städeler'schen Körper.

3) Bildung von Triphenylendiamin aus Azodiphenylblau und Bildungsweise des letzteren.

Wenn man annimmt, dass bei der Triphenylendiaminbildung aus Anilin und Nitrobenzol zuerst Wasser und dann Ammoniak austritt, so führt die Gleichung:



auf ein Zwischenprodukt, welches die Zusammensetzung des Violanilins von Girard und de Laire, sowie des Azodiphenylblau's von A. W. Hofmann hat. Es fragte sich, ob eine dieser Substanzen, auf anderem Wege bereitet, sich leicht in Triphenylendiamin überführen liess. Zur Beantwortung dieser Frage kam uns zu statten, dass Azodiphenylblau in der Fabrik von Martius & Mendelssohn nach dem bekannten Verfahren von Hofmann im Grossen bereitet wird und uns freundlichst überlassen wurde. In der Fabrik wird das Azodiphenylblau selbst sogleich in Sulfoäure verwandelt, so dass man es nur als Rohprodukt mit verschiedenen anorganischen, wie organischen Körpern verunreinigt, erhalten kann. Um es von den Beimengungen zu befreien, wurde dasselbe mit verdünnter Salzsäure gewaschen, worin sich Spuren von Eisen und Alkalisalzen lösten. Durch Natronlauge wurde die Salzsäure entfernt und die Base nach dem Trocknen mit kaltem Alkohol ausgezogen, nach welcher Behandlung bisweilen noch ein geringer Rückstand blieb, der sich erst in siedendem Alkohol nach Zusatz von Essigsäure löste. Die Hauptmasse befand sich in dem kalten, alkoholischen Auszuge, aus dem sich die Base nach Entfernung des Alkohols auf Zusatz von Wasser abschied. Getrocknet lieferte sie Zahlen, die mit der von Hofmann gegebenen Formel $C_{18} H_{15} N_3$ übereinstimmten. Die Base wurde nun mit trockener Salzsäure gesättigt und das Salz darauf im Oelbade auf 215° erhitzt. Augenblicklich begann die Sublimation von Salmiak und als nach Beendigung der Operation die übliche Reinigung des Farbstoffs vorgenommen wurde, ergaben sich bei der Bestimmung der Base folgende Zahlen:

Die Theorie für $C_{18} H_{15} N_3$ verlangt:	Versuch.
C 84.38	83.50
H 4.7	5.15
N 10.92.	

Da die Eigenschaften übereinstimmten, so folgt hieraus genügend, dass durch trockenes Erhitzen vom salzsauren Azodiphenyldiamin auf 215° Triphenylendiamin unter Ammoniakabspaltung gebildet wird.

Andererseits liess sich leicht darthun, dass bei gemässigter Einwirkung von Anilin und Nitrobenzol eine Base von der Zusammensetzung $C_{18} H_{15} N_3$ entsteht.

Zu diesem Zwecke wurden salzsaures Anilin und Nitrobenzol der Einwirkung der Wärme bei 210° in zugeschmolzenen Röhren ausgesetzt.

Nach Verlauf von vier Stunden wurde die Operation unterbrochen.

Die Salmiakausscheidung hatte eben begonnen und die vorher feste Masse eine dünnflüssige, harzartige Beschaffenheit angenommen. Wasser war in bedeutender Menge über dem Lack zu bemerken. Nach Zusatz von Alkali und Abtreiben der unveränderten Oele löste

sich der Rückstand mit braunrother Farbe in kaltem Alkohol. Dieser wurde verjagt und die abgeschiedene Farbsubstanz mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus der darauf folgenden Lösung des salzsauren Salzes in kaltem Alkohol schied sich die Base auf Zusatz von Wasser und Alkali als brauner Lack ab. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

Theorie für $C_{18}H_{15}N_3$.	Versuch		
	I.	II.	III.
C 79.12	79.46	79.5	—
H 5.49	5.5	5.13	—
N 15.38	—	—	15.5;

ferner:

IV. 11.4 pCt. H Cl.

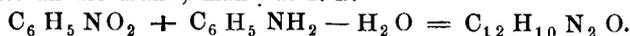
V. 11.47 pCt. H Cl.

Die Theorie für $C_{18}H_{15}N_3HCl$ verlangt 11.7 pCt. H Cl.

Es war von Interesse, zu versuchen, beliebig grosse Quantitäten dieser Verbindung in offenen Gefässen zu erhalten. Alle darauf hinggerichteten Versuche missglückten aber, so lange in gläsernen Gefässen bei 200° gearbeitet wurde, welche Temperatur nicht überschritten werden durfte, um nicht ein durch $C_{18}H_{12}N_2$ verunreinigtes Produkt zu bekommen. Alsbald aber verlief die Reaction mit ziemlicher Schnelligkeit und grosser Vollkommenheit schon bei 160 bis 170°, als die gläsernen Gefässe mit eisernen vertauscht wurden, wobei dann die Einwirkung so rasch und plötzlich eintrat, dass ein Theil der Substanzen aus dem Digestor herausgeschleudert wurde. Die Reinigung der Substanz war nicht wesentlich von der früheren verschieden. Nur war es jetzt zur Nothwendigkeit geworden, nach dem Abblasen der unveränderten Oele zum Ausziehen des Farbstoffes durchaus alkalisch gemachten Alkohol zu nehmen, weil die Schmelze stets eine grössere oder geringere Menge von Eisensalzen enthielt. Dieselbe Wirkung, welche ein Arbeiten in eisernen Gefässen that, wurde auch durch Zusatz von Spuren von Eisenchlorid zu dem in Glas befindlichen Gemische von Nitrobenzol und Anilin erreicht.

Die so erhaltenen Basen sind dem Azodiphenylblau in jeder Beziehung gleich.

Zergliedert man nun den Process des Wasseraustritts aus dem Gemisch von Nitrobenzol und Anilin noch weiter, so giebt die Gleichung für den Austritt des ersten Moleküls H_2O weiter Zwischenprodukte an die Hand; man hat z. B.



$C_{12}H_{10}N_2O$ ist die Formel des Azoxybenzols und es schien gerathen, auch damit einen Versuch anzustellen. Gleiche Aequivalente von diesem und von salzsaurem Anilin verwandelten sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 230° in einen blauen Farb-

stoff. Neben ihm befanden sich im Rohre Wasser und eine geringe Menge Salmiak. Letzterer trat bei kürzerer Wirkungsdauer und niedrigerer Temperatur nicht auf. Der auf letztere Weise bereitete Lack wurde durch Benzol von unzersetztem Azoxybenzol befreit, das Benzol seinerseits durch Aether verdrängt, der getrocknete Rückstand nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure in kaltem Alkohol gelöst und durch Alkali daraus gefällt. So war eine Substanz gewonnen, die die Eigenschaften des Azodiphenylblaus besass, und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Die Theorie für $C_{18}H_{15}N_3$ verlangt:		Gefunden.
C	79.12	79.1
H	5.49	5.5
N	15.38.	

Es entsteht also auch aus Azoxybenzol mit salzsaurem Anilin das Azodiphenylblau nach folgender Gleichung:



Ob nun Azoxybenzol wirklich als Zwischenprodukt bei der Triphenylendiaminbildung aus Anilin und Nitrobenzol auftritt, hat sich nicht entscheiden lassen. Doch erscheint es entschieden richtiger, den Verlauf des Processes so aufzufassen, dass zuerst Wasser und dann Ammoniak austritt, wodurch dann die Entstehung von Diphenylamin als Zwischenprodukt ausgeschlossen und diejenige von Azodiphenylblau angenommen wird.

Dem Azodiphenylblau entspricht das Rosanilin, wenn man nun statt reinen Anilins und Nitrobenzols methylhaltige Produkte in's Spiel bringt. Wir haben die Vorschriften von Coupier ¹⁾ insofern durchaus brauchbar gefunden, als Rosanilin in erheblicher Menge nach denselben erhalten wird. Die Identität der Farbbase wurde durch Analyse und eingehenden Vergleich der Eigenschaften festgestellt. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 324 Grm. Mischung von Nitrobenzol und Anilinöl 50 Grm. krystallisirtes, salzsaures Rosanilin, also 15.4 pCt. dieser Base neben mancherlei andern Farbstoffen.

Welchen Einfluss die Aenderung der Vorschriften haben kann, bleibt zu ermitteln. Hier sei nur noch bemerkt, dass ein dem Triphenylendiamin entsprechendes, also nur durch 1 Molekül Ammoniak unterschiedenes Produkt aus dem Rosanilin nicht erhalten werden konnte. Beim Erhitzen mit Salzsäure verräth das Auftreten von Methylamin, dass die eintretende Spaltung einen andern Verlauf nimmt.

¹⁾ Dingler, polyt. Journ. Bd. 191, S. 479.