

## 264. Raphael Meldola: Ueber die Einwirkung des Benzylchlorids auf Diphenylamin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf der Internationalen Ausstellung von 1878 in Frankreich stellte die Firma „Brook, Simpson und Spiller“ unter dem Namen „Viridin“ eine grünfärbende Substanz aus, welche ich in ihrem Laboratorium entdeckt hatte. Da diese Farbe jetzt Eingang in die Technik gefunden hat als „Alkaligrün“, so beabsichtige ich ihre Untersuchung wieder aufzunehmen, um einiges Licht über ihre Zusammensetzung und chemische Constitution zu verbreiten und will mich in dieser vorläufigen Mittheilung beschränken, die Geschichte und Bildungsweise dieser neuen Substanz zu beschreiben.

Nach einigen Versuchen über die Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenylamin beobachtete ich, dass das durch die Reaktion entstehende, dicke, klebrige Oel beim Stehen an der Luft nach und nach grün wurde. Unter der Annahme, dass diese Färbung durch langsame Oxydation verursacht wurde, versuchte ich die Einwirkung verschiedener oxydirenden Mischungen und fand endlich, dass ein Gemenge von Arsensäure und Salzsäure die besten Resultate gab. Unter gewissen Umständen — so z. B. wenn eine Mischung gleicher Moleküle Diphenylamin und Benzylchlorid in Gegenwart wässriger Natronlauge einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wird — ist das Hauptprodukt das Benzoldiphenylamin (Schmelzpunkt  $87^{\circ}$  C.) welches bereits Bernthsen und Trompeter<sup>1)</sup> beschrieben haben. Sie erhielten es durch Reduktion des Benzoldiphenylthiamids,  $C_6H_5CSN(C_6H_5)_2$ . Die von mir erhaltene grüne Farbe scheint indessen kein direktes Derivat des Benzoldiphenylamins zu sein.

Um das „Viridin“<sup>2)</sup> darzustellen, verfährt man folgendermassen:

Diphenylamin wird mit etwa doppelt so viel Benzylchlorid gemischt, als nach der Gleichung:



erforderlich ist. Die Mischung wird in einer Flasche mit Rückflusskühler einige Stunden hindurch im Sieden gehalten, solange noch Salzsäure abgespalten wird. Der Ueberschuss des Benzylchlorids wird dann abdestillirt und das so erhaltene dicke Oel in einer Schale auf dem Wasserbade mit Salzsäure und Arsensäure mehrere Stunden lang

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1761.

<sup>2)</sup> Es ist mir wohl bekannt, dass dieser Name bereits für die Theerbase,  $C_{12}H_{19}N$ , von Thenius (Jahresber. 1861, 503) angewendet ist, doch nehme ich diesen Namen vorläufig nur als technische Bezeichnung an.

erhitzt. Hierdurch bildet sich eine dunkelgrüne Schmelze, welche sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wird und dann nach dem Erkalten eine spröde Masse bildet. Dieselbe wird fein pulverisirt, getrocknet und wiederholt mit kaltem Benzol oder Toluol ausgezogen. Im Rückstande befindet sich nun das salzsaure Salz der neuen Base als bronzefarbenes Pulver. Zur weiteren Reinigung wird das Chlorhydrat in die Base durch Behandlung mit Alkohol, Benzol und kaustischen Alkalien verwandelt. Beim Hinzufügen von Wasser zu der Lösung der Base in Benzol scheidet sich dieselbe als eine Schicht von tief rothbrauner Farbe ab. Die wässrige Schicht wird entfernt und Salzsäuregas in die Benzollösung geleitet, wobei sich das Chlorhydrat als ein bronzefarbenes, mikroskopische Krystalle bildendes Pulver abscheidet.

Das neue Grün zeichnet sich besonders durch die Leichtigkeit aus, mit der es Sulfosäuren bildet. Wird das Chlorhydrat in der Kälte mit Schwefelsäure angerührt, so entsteht sofort eine in Wasser unlösliche, aber in kaustischen Alkalien leicht lösliche Sulfosäure. In diesem Zustande färbt es Wolle oder Seide genau so wie das „Nicholson Blau“, und wurde zur Zeit dieser Entdeckung das „Alkaligrün“ zum ersten Male in den Handel gebracht <sup>1)</sup>.

Erhitzt man die Lösung in Schwefelsäure auf höhere Temperatur, so bilden sich wasserlösliche Sulfosäuren.

Aehnlich färbende Materien habe ich durch Oxydation der Produkte erhalten, welche durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Methyldiphenylamin,  $\beta$ -Naphtholphenylamin u. s. w. entstehen. Ich hoffe bald im Stande zu sein, der Gesellschaft einen weiteren Bericht über diese interessanten Körper und die Muttersubstanzen geben zu können, welche diese bei der Oxydation liefern.

Auch bilden sich in ähnlicher Weise durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf andere Monamine, primäre, sekundäre und tertiäre, wie z. B. auf Anilin und seine Homologen, Dimethylanilin u. s. w. dicke, ölige Produkte, welche bei der Oxydation ebenfalls färbende Materien geben.

London, Atlas Works, Hackney Wick, 24. Mai 1881.

---

<sup>1)</sup> Ein Alkaligrün ist der Firma Meister, Lucius und Brüning bereits patentirt. Es wird durch die Einwirkung von Chloranil auf Benzylidiphenylamin dargestellt.