

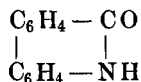
gelegentlich erwähnt hat. Wir haben hierbei 1) einen bei 225° unter Zersetzung schmelzenden, in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, 2) ein nicht krystallisirendes braunes Oel — beide bromhaltig — und 3) zurückgebildetes gewöhnliches Stilben (Schmelzpunkt 118—122°) isoliren können. Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

**307. A. Hausdörfer: Ueber die Zusammensetzung des Diphenyl- und Phenylnaphtylaminblaus.**

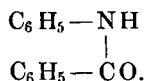
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff übernahm ich die Aufklärung der Zusammensetzung der aus secundären aromatischen Basen bei der Einwirkung von Oxalsäure entstehenden blauen Farbstoffe. Hr. Prof. Dr. C. A. Bischoff war durch Studien auf anderen Gebieten zu derselben Ansicht gekommen, welche Bamberger<sup>1)</sup> geäußert hat, dass das Carbazolblau unmöglich die ihm von Suida zuerst gegebene Formel:



haben könne. Das dem Carbazolblau in seiner Entstehung und in seinem Verhalten so nahe stehende Diphenylaminblau hätte dann zur folgenden Constitutionsformel geführt:

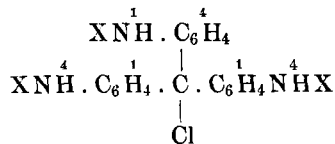


Letzterer Körper ist aber bekanntlich Benzanilid und weder ein Farbstoff noch überhaupt gefärbt. Wären die blauen Farbstoffe Polymere dieser einfachen Formel, so könnte man sich zwar Formeln construiren, welche den für das Indigblau geltenden nahe stehen, aber das Verhalten der Substanzen deutet vielmehr darauf hin, dass dieselben der Triphenylmethanreihe angehören. Alle neueren Lehrbücher über Farbstoffe reihen deshalb und namentlich seitdem das Spritblau aus Parafuchsin dargestellt wird, in der Annahme, es sei dieses mit dem Diphenylaminblau identisch, die Farbstoffe in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1903.

die Triphenylmethanreihe ein. Allerdings wird überall betont, dass analytische Daten über die Zusammensetzung der Körper fehlen <sup>1)</sup>.

Ich musste es daher als meine specielle Aufgabe betrachten, den Nachweis der Identität des aus Diphenylamin und Oxalsäure entstehenden Blaus mit dem aus Parafuchsin und Anilinbenzoat gewonnenen zu bringen und die betreffenden Substanzen im analysenreinen Zustand zu untersuchen. Dann aber glaubte ich noch ein weiteres Derivat dieser Classe darstellen zu sollen und habe deswegen die Einwirkung von Oxalsäure auf Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin studirt. Nach den im Folgenden mitgetheilten Versuchen kann es nunmehr als sicher gelten, dass die genannten blauen Farbstoffe nach folgendem Typus zusammengesetzt sind:



Die Stelle des Chloratoms ist nach den Darlegungen von Hrn. V. von Richter <sup>2)</sup>, welche sehr viel für sich haben, gewählt.

#### Diphenylaminblau.

Hr. A. Salkind unternahm es zunächst im hiesigen Laboratorium die Bildung des Diphenylaminblaus schrittweise auszuführen und den Verlauf der Reaction quantitativ aufzuklären.

Durch kurzes Erhitzen der ätherischen Lösung gleicher Molekeln Oxalsäure und Diphenylamin erhielt er das saure oxalsäure Diphenylamin. Dasselbe wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether in grossen farblosen Krystallen (von Pyramidenhabitus) erhalten, welche sich zwischen 95° und 105° zersetzten; dabei färbten sie sich bläulich. Auch bei längerem Liegen an der Luft werden sie undurchsichtig, indem sie sich, unter Beibehaltung ihrer Form, in kleine Krystallindividuen ihrer Componenten zerlegen. Wasser zersetzt das Salz leicht.

Die Analyse ergab:

Ber. für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	64.9	65.2	65.2 pCt.
H	5.0	5.4	5.3 »

Durch längeres Erhitzen des sauren oxalsäuren Salzes auf circa 130° entstand ebenfalls das Blau, es gelang jedoch nicht durch Be-

<sup>1)</sup> Vergl. Bamberger und Müller, diese Berichte XX, 1904 Anmerk. und Mühlhäuser, Techniker der Rosanilinfarbstoffe S. 163.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2471.

stimmung der Mengenverhältnisse der entstehenden Gase den Process quantitativ aufzuklären.

Grössere Mengen von Diphenylaminblau stellte ich mir nach der von Paul Schoop <sup>1)</sup> angegebenen Methode dar. Abänderungen bezüglich der Temperatur, der Zeitdauer der ganzen Operation oder Zugabe von Chlorzink ergaben keine besseren Resultate als sie Schoop anführt.

Zu 100 g Diphenylamin, welche auf 110° erhitzt sind, werden innerhalb einer Stunde 200 g wasserhaltige Oxalsäure gefügt; nachdem alle Oxalsäure zugesetzt, beträgt die Temperatur 125°, bald darauf 130 bis 132°. Letztere Temperatur wird 8 Stunden eingehalten. Hierauf wird die Schmelze behufs Entfernung der Oxalsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht; zwei so gereinigte Schmelzen erhitzt man mit 800 g 96 procentigem Alkohol bis zum Sieden des letzteren, fügt zur Lösung circa 25 ccm concentrirte Salzsäure und lässt 12 Stunden stehen. Der abfiltrirte Farbstoff wird nochmals 5 Minuten lang in 400 ccm Alkohol gut verrührt und abfiltrirt. Schliesslich giebt man den Farbstoff in 400 g siedenden Alkohol, fügt circa 30 ccm einer Lösung von 125 g Natronhydrat in einem Liter Alkohol hinzu und erwärmt die braunrothe Lösung unter Umrühren 1 Stunde lang. Nachdem man 24 Stunden stehen gelassen und sodann filtrirt hat, fällt man aus dem Filtrat den Farbstoff mit circa 10 ccm concentrirter Salzsäure.

Der so erhaltene Farbstoff stellt ein braunrothes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop keine Krystallindividuen, sondern nur kugelige undurchsichtige und bläulich durchsichtige Aggregate erkennen lässt. Er ist leicht löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol, schwerer in heissem Aceton, Eisessig und Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, ferner in Aethylenbromid und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol. Alkoholisches Alkali führt den Farbstoff in die Farbbase über, die in Alkohol mit braunrother Farbe leicht löslich ist, durch Säuren wird der Farbstoff wieder ausgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ebenfalls mit braunrother Farbe, Wasser scheidet ihn als blaue Flocken wieder ab.

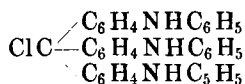
Für die Analyse wurde der Farbstoff nochmals aus heissem Eisessig umkrystallisirt und der tief rothbraune Niederschlag bei 120 bis 130° getrocknet. Die Analysenzahlen stimmen vollständig <sup>2)</sup> mit denen überein,

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1887, 215—241.

<sup>2)</sup> Mit Ausnahme des zu niedrig gefundenen Chlorgehaltes, welche Differenz auf die sehr schwere Zersetzbarkeit der Farbstoffe und die relativ grosse Menge, welche man von letzteren bei der Chlorbestimmung anwenden muss, zurückzuführen ist.

welche sich aus der bisher für das Diphenylaminblau aufgestellten Formel:

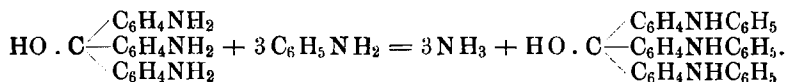


berechnen lassen.

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$	Gefunden					pCt.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C 80.5	80.3	80.1	80.4	—	—	
H 5.4	5.7	5.4	5.9	—	—	»
N 7.6	—	—	—	7.5	—	»
Cl 6.4	—	—	—	—	5.4	»

Die Zugehörigkeit des Diphenylaminblaus zu den Triphenylmethanfarbstoffen ergibt sich schon durch die oben erwähnte leichte Umwandlung in die Farbbase mittelst alkoholischem Alkali. Hauptsächlich aber auch durch die Ueberführung in die Leukobase<sup>1)</sup> durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Filtrirt man die entfärbte Lösung in Natronlauge und schüttelt das Filtrat [mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten der ganz schwach bläulich fluorescirenden ätherischen Lösung im Vacuum fast farblose Nadelchen, die durch Oxydation mit Chloranil und ähnlichen Mitteln in saurer Lösung sehr leicht wieder in den Farbstoff übergehen.

Ein weiterer Beweis, dass dem Diphenylaminblau obige Constitution zukommt, findet sich in der Uebereinstimmung der Eigenschaften, dem Verhalten und der procentischen Zusammensetzung mit dem aus Parosanolin dargestellten Blau. Letzteres kann seiner Darstellung nach nichts Anderes sein, als ein Derivat des Triphenyltriamidotriphenylcarbinols:



Durch das freundliche Entgegenkommen der Direction der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, der ich auch an dieser Stelle bestens danke, kam ich in den Besitz einer grösseren Menge des sogenannten Triphenylparosanolins, welches als blauviolette Pulver in den Handel kommt.

Zur Analyse wurde das Product durch Umkrystallisiren aus Eisessig resp. durch Lösen in heissem Anilin und Fällen mit Aether gereinigt. Die Analysen dieser bei 120° getrockneten Präparate ergaben, wie schon angeführt, dieselbe procentische Zusammensetzung wie das aus Oxalsäure dargestellte Diphenylaminblau:

<sup>1)</sup> In einer späteren Abhandlung wird über diese und die im Folgenden erwähnten Leukobasen ausführlicher berichtet werden.

	Berechnet für $C_{37}H_{30}N_3Cl$	Gefunden <sup>1)</sup>				pCt.
		aus Anilin: I.	aus Eisessig: II.	III.	IV.	
C	80.5	80.3	80.4	—	—	pCt.
H	5.4	5.9	5.6	—	—	»
N	7.6	—	—	7.8	—	»
Cl	6.4	—	—	—	5.8	»

Aussehen und Löslichkeit der auf verschiedenen Wegen dargestellten reinen Farbstoffe stimmten, wie erwähnt, ebenfalls überein. Aus einer Lösung des aus Pararosanilin dargestellten Farbstoffes in Anilin erhielt ich durch vorsichtiges Fällen mit Aether ein goldglänzendes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung als ein Gemenge von undurchsichtigen und bläulich durchsichtigen kugeligen Aggregaten und speerförmigen Nadeln erwies. Das zum Vergleich ebenso umkrystallisirte aus Oxalsäure dargestellte Diphenylaminblau zeigte dieselbe Erscheinung, nur die Menge der speerförmigen Krystalle war eine geringere, wahrscheinlich weil der Farbstoff zu schnell auskrystallisirt war.

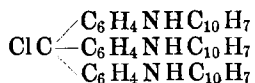
Ferner gab das Blau aus Pararosanilin mit alkoholischem Alkali ebenfalls eine braunrothe Farbbase und mit Zink und Salzsäure eine Leukobase, welche wie die des Blauen aus Oxalsäure, ganz schwach bläulich fluorescirte.

#### Phenyl- $\alpha$ -Naphthylaminblau.

Zum Nachweis, dass die Reaction zwischen Oxalsäure und secundären Basen eine allgemeine ist und stets dabei Körper entstehen, welche analoge Constitution wie das Diphenylaminblau besitzen, stellte ich noch durch Einwirkung von Oxalsäure auf Phenyl- $\alpha$ -Naphthylamin das Phenyl- $\alpha$ -Naphthylaminblau dar. Ich verfuhr dabei ganz wie bei der Darstellung des Diphenylaminblauen, nur die Reinigung des Farbstoffes musste ich etwas modificiren. Die mit Wasser und Alkohol ausgekochte Reaktionsmasse versetzte ich mit alkoholischer Natronlauge; beim Erwärmen ging ein kleiner Theil der Farbbase in Lösung, während die Hauptmenge als braunrother glasiger Kuchen ungelöst auf dem Boden des Gefäßes blieb. Die alkoholische Lösung, aus der man durch Salzsäure noch etwas Farbstoff fällen konnte, wurde abgegossen und der Rückstand mit wenig Aceton, in dem er leicht löslich, aufgenommen. Gab ich zur filtrirten grünlich gefärbten (infolge Säuregehaltes des Acetons) Lösung concentrirte Salzsäure, so fiel der Farbstoff, welcher abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurde, fast rein aus. Nach dem Trocknen stellte er ein blauviolette Pulver dar.

<sup>1)</sup> Die Substanz enthielt ein wenig Asche (0.5—6.0 pCt.), welche in Rechnung gezogen wurde.

Dass hier das salzsaure Salz des Tri- $\alpha$ -naphtyltriamidotriphenylcarbinols von der Formel:



vorlag, ergab die Analyse des in Anilin gelösten und durch Aether gefällten Productes:

	Ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Cl}$	Gefunden <sup>1)</sup>			pCt.
		I.	II.	III.	
C	83.8	83.6	83.6	—	»
H	5.1	5.3	5.3	—	»
N	6.0	—	—	5.6	»

Das Phenylnaphtylaminblau löst sich leicht in heissem Anilin, schwerer in heissem Aceton, Eisessig und Alkohol, wenig in Chloroform und kaltem Alkohol, unlöslich ist es in Benzol und Aether. Je nach dem Lösungsmittel und der Concentration der Lösung erhält man den Farbstoff als blauviolett bis dunkelbraunrothes Pulver, welches selbst unter dem Mikroskop keine krystallinische Structur erkennen lässt. Aus einer verdünnten Lösung von Aceton erhielt ich einmal das Blau in schön bronceglänzenden Kryställchen, die unter dem Mikroskop betrachtet als sehr gut ausgebildete, bald hellblau durchsichtige, bald undurchsichtige sechsseitige Tafeln erschienen.

Mit alkoholischem Alkali erhält man die in Alkohol ziemlich schwer lösliche braunrothe Farbbase. Zink und Salzsäure reduciren den Farbstoff in alkoholischer Lösung leicht zur Leukobase, deren Lösung sehr schön rothviolett fluorescirt und die sich wieder leicht zum Farbstoff oxydiren lässt.

Was die Zugehörigkeit des Carbazolblaus zu obigen Farbstoffen anlangt, so geht aus den von Bamberger und Müller beschriebenen Versuchen, sowie aus den von Hrn. Weller hier ausgeführten Untersuchungen hervor, dass dasselbe zur selben Farbstoffklasse gehört und die analoge Constitution besitzt wie das Diphenyl- und Phenyl- $\alpha$ -naphtylaminblau.

Ein analysenreines Product des Carbazolblaus hat Hr. Weller ebensowenig wie Bamberger und Müller erhalten können. Seine Analysenresultate liegen zwischen den von Suida und später von Bamberger und Müller gefundenen Werthen.

<sup>1)</sup> Auch hier musste ein Aschengehalt von circa 0.7 pCt. in Rechnung gezogen werden.