

Die tetrazotirte Base kuppelt sich mit den gebräuchlichen Componen-ten zu Azofarbstoffen, welche Baumwolle in alkalischem und neutralem, Wolle in saurem Bad direct ansärfen. Dabei liefern Naph-tonsäuren dem Congotypus entsprechende, säurenechte Naphtole und Naphtolsulfosäuren scharlachrothe, Amidonaphtolsulfosäuren violette und Dioxynaphthalinsulfosäuren rothviolette Nüancen, unter welchen sich einzelne durch bemerkenswerthe Klarheit des Tones auszeichnen. Im Hinblick auf den mässig hohen Preis der Ausgangsmaterialien und in Anbetracht der befriedigenden Ausbeuten erscheint es nicht ausgeschlossen, dass der eine oder der andere dieser neuen Diamin-farbtoffe ein technisches Interesse erlangt.

Aus *p*-Chlornitrobenzol und *o*-Nitrophenolkalium haben wir einen Dinitrophenyläther vom Schmp. 103.5° erhalten, über welchen später berichtet werden soll.

Stuttgart, Chem.-technol. Labor. d. Techn. Hochschule.

263. Francis E. Francis: Ueber Orthodinitrobenzylbenzidin und einige Derivate.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Die Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin ist von Dahl & Cie. untersucht worden¹⁾. Das Dinitrobenzylbenzidin, das in dieser Weise dargestellt werden kann, liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 100° C. das entsprechende Diamidobenzylbenzidin. Die Toluidinverbindungen wurden auch dargestellt und aus beiden haben Dahl & Cie. Farbstoffe erhalten.

Die folgende Arbeit hat als Zweck die Einwirkung des entsprechenden *o*-Nitrobenzylchlorids zu erforschen.

Das *o*-Dinitrobenzylbenzidin wird leicht erhalten. Im Gegen-satz aber zu der *p*-Verbindung spaltet sich die *o*-Verbindung durch Reduction gleich wieder in Beuzidin und *o*-Toluidin. Diese Reaction ist von Interesse, da sie ein merkwürdiges Beispiel des Einflusses der substituierenden Gruppe in der *o*-Stellung vorstellt. Es scheint aber, dass eine kleine Menge der Amidoverbindung durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht. Doch ist die Ausbeute so gering, dass die Reaction sich als ganz unpraktisch erwies. Das *o*-Dinitrobenzylbenzidin liefert durch Erhitzen mit Ameisensäure eine Di-formylverbindung. Dieser Körper liefert ferner durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das entsprechende Chinazolinderivat, *p*-Diphenylen-Bisdihydrochinazolin. Die Eigenschaften dieser Verbindung

¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 135.

sind denen der schon bekannten Chinazolinderivate, mit Ausnahme der Unlöslichkeit, ganz ähnlich. Die Salze sind löslich in kochendem Wasser.



o-Dinitrodibenzylbenzidin.

Wird leicht durch Erhitzen einer Mischung von 2 Mol. Benzidin und 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung erhalten. Die Reaction beginnt sofort und ist bald beendigt. Das entstehende rothe Pulver wird mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Die Verbindung ist ein ziegelrothes Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, und schmilzt unter Zersetzung bei 226—227°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: C 68.72, H 4.84.

Gef. » » 68.43, » 5.46.

Sie ist in concentrirter Schwefelsäure löslich und wird durch Salzsäure in einen weissen Körper verwandelt. Durch Hinzufügen von Wasser zu der Lösung in Schwefelsäure scheidet sich ein weisses saures schwefelsaures Salz aus, das aus concentrirter Schwefelsäurelösung umkristallisiert, ein weisses mikroskopisches Krystallpulver darstellt. Durch warmes Wasser oder durch längeres Stehen in kaltem Wasser wird das Salz leicht dissociirt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 215° C.

Eine genaue Analyse war kaum zu erwarten.

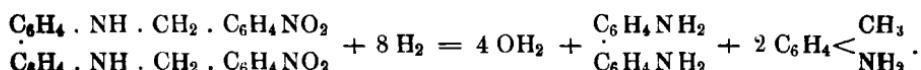
Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$.

Procente: H_2SO_4 30.18.

Gef. » » 31.47.

Reduction des *o*-Dinitrodibenzylbenzidins.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 90—100° wurde die Nitroverbindung nach der folgenden Gleichung zersetzt:



Es findet dieselbe Zersetzung durch Reduction mit Zink und Salzsäure oder mit Zinnchlorür in der warmen Lösung statt. Mit Zinkstaub und Eisessig bei 20° aber geht die Reduction langsam vor sich, es scheidet sich beim Hinzufügen von Wasser zu der Mischung eine schmutzigweisse halbfeste Masse aus. Diese liefert beim mehrmaligen Umkristallisiren aus kochendem Chloroform eine kleine Menge der ziemlich reinen Amidoverbindung, die schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslicher aber in Chloroform ist. Sie schmilzt bei 185°. Die Verbindung ist auch in Säuren löslich und die Salze

werden nicht durch Wasser dissociirt. Durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure zu der Lösung des salzauren Salzes wird dieses als eine weisse krySTALLinische Masse ausgefällt. Das Platindoppelsalz zersetzt sich leicht beim Erwärmen der wässrigen Lösung.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{26}N_4$.

Procente: C 79.19, H 6.60.

Gef. » » 78.50, » 6.43.

Mangel an Material hat die Wiederholung dieser Analysen verhindert.

o-Dinitrodibenzylidinitrosobenzidin,

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die Dinitroverbindung wird zu einem feinen Pulver zerrieben und mit concentrirter Salzsäure behandelt; das so erhaltene Chlorid wird dann in eiskaltem Wasser suspendirt und die theoretische Menge Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzugesetzt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich als rothes Pulver aus und kann aus Chloroform umkristallisiert werden. Sie ist in heissem Eisessig wenig löslich, löslicher in heissem Nitrobenzol, aus welcher Lösung sie als ein mikrokristallinisches gelbes Pulver vom Schmp. 204° durch Alkohol ausgefällt werden kann. Sie zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}N_6O_6$.

Procente: N 16.40.

Gef. » » 16.16.

o-Dinitrodibenzylidiformylbenzidin,

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CHO) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CHO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Wenn das *o*-Dinitrodibenzylbenzidin mit dem zehnfachen seines Gewichtes Ameisensäure sechs Stunden hindurch erhitzt wird, so scheidet sich dieser Körper in krySTALLinischem Zustande aus. Er kann durch Umkristallisiren aus heissem Eisessig gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 pCt. Er ist ein grauer krySTALLinischer Körper, in heissem Alkohol, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslicher aber in heissem Chloroform. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch Wasser unverändert ausgefällt. Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_6$.

Procente: C 65.88, H 4.31, N 10.98.

Gef. » » 65.68, » 4.70, » 10.94.

Diphenylenbisdihydrochinazolin,

$C_6H_4 < \text{---} \overset{\text{CH}_2}{\text{N}} \text{---} \overset{\text{CH}}{\text{N}} \text{---} > N \cdot C_6H_4$.

Dieser Körper wird durch Reduction der Diformylverbindung durch Zinkstaub und Eisessig erhalten. Während der Reduction darf

die Temperatur nicht über 20° steigen. Sobald beim weiteren Zusatz von Zinkstaub keine Erhöhung der Temperatur eintritt, ist die Reaction zu Ende. Das essigsäure Zink wird dann abfiltrirt und gewaschen. Das klare Filtrat liefert durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat, das durch Umkristallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Das Filtrat kann auch mit einer kleinen Menge Ammoniak behandelt und die klare Lösung gekocht werden. In dieser Weise wird das Chinazolin als hellgelbes krystallinisches Pulver ausgefällt. Dieses enthält aber etwas Zink, das nicht durch Umkristallisiren aus Nitrobenzol abgetrennt werden kann. Aus letzterem Mittel erhält man die Verbindung in der Form von gelbweissen krystallinischen Tafeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Schmp. über 300°. Sie ist auch in Eisessig löslich, aus welcher Lösung Mineralsäuren die entsprechenden Salze ausfällen. Diese sind in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_4$.

Procente: C 80.77, H 5.77.

Gef. » » 80.97, » 5.50.

p-Diphenylenbisdihydrochinazolinchlorhydrat,
 $C_{28}H_{24}N_4 \cdot 2 HCl$.

Wird in der oben beschriebenen Weise erhalten. Es ist in heissem Wasser löslich, aus dem es sich beim Erkalten in Tafeln ausscheidet. Es ist auch löslich in heissem Alkohol und unlöslich in concentrirter Salzsäure.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_4 \cdot 2 HCl$.

Procente: HCl 14.92.

Gef. » » 15.05.

Platin-doppelsalz, $(C_{28}H_{24}N_4 \cdot 2 HCl)PtCl_4$.

Durch Hinzufügung von Platinchlorid zu der heissen Lösung des Chlorhydrats als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Es ist in heissem Wasser oder Alkohol sehr wenig löslich.

Analyse: Ber. für $(C_{28}H_{24}N_4 \cdot 2 HCl)PtCl_4$.

Procente: Pt 23.79.

Gef. » » 23.87.

Liverpool. Chemical Laboratory, University College.