

Die Zersetzungspunkte hängen hier, wie in so vielen andern ähnlichen Fällen, sehr bedeutend von der Schnelligkeit des Erhitzen ab. Wir selbst haben unter andern Erhitzungsbedingungen Differenzen bis zu 20° beobachtet.

Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelbe Nadeln, Schmp. 190° (Minunni 180°, v. Pechmann 190°, Biltz 190—191°).

Dicuminal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelb, Schmp. 186—187° (Minunni 156.5—157.5°).

Dianisal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelb, Schmp. 173—174° (Minunni 152°).

Dipiperonal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelb, Schmp. 171—172° (Minunni 150—151°).

Der Identitätsnachweis stützt sich auf Krystallform, Löslichkeit, Mischschmelzpunkte und Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Benzol-azo-äthan

wurde genau nach dem Verfahren von E. Fischer (loc. cit.) bereitet. Das im Wasserdampfstrom überdestillierte Öl siedete unter einem Druck von 20 mm bei 82.5—83° (Thermometer ganz im Dampf).

Die Absorptionsmessungen

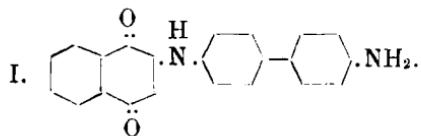
wurden in dem großen Steinheilschen Quarzspektrographen ausgeführt. Für jede Aufnahme war eine Exposition von 15 Sekunden ausreichend. Entwicklung der Platten 3—4 Minuten in Metol-Adurol. Alle andern Daten s. B. 34, 963 [1911] und die dortigen Zitate von Ley und Schaefer. Das Beersche Gesetz erwies sich in allen Fällen gültig.

379. Kurt Brass: Über Chinon-benzidin und sein Umwandlungsprodukt.

[Aus dem Chemisch-technischen Laborat. der Techn. Hochschule zu München.]

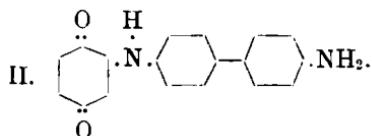
(Eingegangen am 12. August 1913.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Küpenfarbstoffe aus α -Naphthochinon¹⁾ wurden aus α -Naphthochinon und Benzidin, substituierten Benzidinen, sowie andren Diaminen verschiedene brauchbare Küpenfarbstoffe erhalten. Abgesehen vom *p*-Amino-anilido- α -naphthochinon, ist der einfachste Vertreter dieser Klasse hinsichtlich der Diamin-Komponente, das aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. α -Naphthochinon dargestellte Benzidino- α -naphthochinon (I).



¹⁾ B. 44, 1647 [1911].

Bei der andren Komponente, dem verküpbaren Rest, ist jedoch eine weitere Vereinfachung denkbar. Läßt sich nämlich das α -Naphthochinon durch Benzochinon ersetzen, so würde dies, wie schon in der früheren Abhandlung angedeutet, zu einem noch einfacher konstituierten Küpenfarbstoff (II) führen, wobei allerdings dem Benzidin auch andre Möglichkeiten des Eintretens in den Chinonkern offen bleiben.



An Versuchen, derartige Verbindungen darzustellen, hat es nicht gefehlt. Vor längerer Zeit schon hat G. Schultz die Einwirkung von Aminen auf Chinone untersucht¹⁾ und die »Chinon-amine« als gefärbte Körper bezeichnet, aus denen sich Farbstoffe herstellen lassen. Einheitliche, gut charakterisierte Verbindungen wurden aber nicht isoliert. Lange nachher erhielt H. Fecht ein chinhydrone-artiges Additionsprodukt von, wie er annimmt, 1 Mol. Benzidin an 1 Mol. Chinon²⁾. Zahlreiche chinhydroneartige Verbindungen von diesem Typus der »Chinondiamine« haben kurz darauf W. Schlenk und A. Knorr eingehend beschrieben³⁾.

Ich erhielt bei den auf die Darstellung des einfachen Benzidinochinons (II) abzielenden Versuchen in trockner Toluollösung aus 2 Mol. Benzidin und 1 Mol. Chinon zunächst ein leicht lösliches, krystallisiertes, blauschwarzes Additionsprodukt. Dieses stimmt zwar im Schmelzpunkt und in den sonstigen Eigenschaften mit dem von Fecht in Chloroformlösung erhaltenen überein, besteht jedoch nicht wie Fecht annimmt aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Chinon, sondern aus 2 Mol. Benzidin und 1 Mol. Chinon. Gegenüber den zahlreichen von Schlenk und Knorr erhaltenen Chinondiaminen nimmt es eine Sonderstellung ein, denn die letzteren enthalten die Addenden stets im molekularen Verhältnis 1:1, bis auf jene Verbindung, welche sich, abweichend von den übrigen, aus 2 Mol. *p*-Phenyldiamin und 5 Mol. Chinon zusammensetzt.

Das Chinon-benzidin ist, wie schon Fecht beobachtete, ein leicht zersetlicher Körper. Erwärmst man es z. B. in Alkohol, so

¹⁾ B. 10, 1791, 1793 [1877]; siehe auch Knapp-Schultz, A. 210, 189.

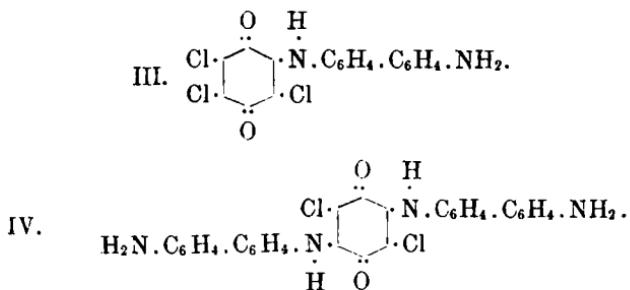
²⁾ B. 41, 2982 [1909].

³⁾ A. 368, 277. Siehe auch A. Knorr, Inaug.-Diss. München 1909.

verwandeln sich die blauschwarzen Krystalle unter Abspaltung von Benzidin in ein tiefbraunes, unlösliches Pulver. In dieser neuen Verbindung liegt ein Kondensationsprodukt vor, welches die Komponenten Benzidin und Chinon im Verhältnis 1:1 enthält. Fecht hat also jedenfalls dieses letztere analysiert, denn die Umwandlung geht tatsächlich schon beim Liegen an der Luft oder im Licht, beim Schütteln in kaltem Chloroform oder Äther, beim Erhitzen usw. vor sich.

Das braune Kondensationsprodukt lässt sich verküpen und färbt Baumwolle waschecht braun; seine Molekulargröße scheint jedoch nicht die einfache zu sein. Dafür sprechen seine außerordentliche Schwerlöslichkeit, seine Unschmelzbarkeit, sowie die Unmöglichkeit, es zu acylieren. Man kann es auch direkt erhalten, wenn man 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Benzidin in alkoholischer Lösung erwärmt.

Als ein anderer einfacher verküpbarer Rest kam das Chloranil in Betracht. Doch ist es mir nicht gelungen, aus ihm und Benzidin ein einheitliches Produkt von ganz bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. In Toluollösung entsteht zunächst das schon von Fecht beobachtete Additionsprodukt, wie die grüne Farbe der Lösung anzeigt. Diese Lösung scheidet beim Erwärmen ein dunkelbraunes Pulver ab, welches als ein Gemisch aufgefaßt werden muß, in dem vorwiegend das Kondensationsprodukt Dibenzidino-dichlor-chinon (IV), höchstwahrscheinlich mit etwas Monobenzidino-trichlor-chinon (III) verunreinigt, vorliegt.



Es ist ein brauner, waschechter Küpenfarbstoff und auch in seinen sonstigen Eigenschaften — Unschmelzbarkeit, Schwerlöslichkeit, nicht acylierbar — ist es dem Umwandlungsprodukt von Chinon-benzidin sehr ähnlich. Jedenfalls hat man es auch hier mit einem Polymerisationsprodukt zu tun. Es ist nicht möglich gewesen, die Verbindung von sämtlichen Verunreinigungen zu befreien.

Experimentelles.

Chinon-benzidin.

4 g Benzidin (2 Mol. = 3.6 g) wurden in 150 ccm Toluol und 1 g Chinon (1 Mol.) in 50 ccm Toluol gelöst¹⁾ und die noch heißen Lösungen gemischt, worauf sich die Mischung himbeerrot färbt. Selbst nach 3-stündigem Kochen wird nichts abgeschieden, wohl aber krystallisierte nach dem Erkalten der größte Teil des Benzidins (2.5 g) wieder aus. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat auf 70 ccm eingeeengt.

Das Chinon-benzidin krystallisierte in blauschwarzen Blättchen aus. Ausbeute 1.5 g = 79% der Theorie (unter Berücksichtigung des ausgefallenen Benzidins). Man wäscht mit Petroläther und trocknet im Exsiccator.

0.1675 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 714 mm).

C₃₀H₂₈O₂N₄. Ber. C 75.63, H 5.88, N 11.74.
Gef. » 75.45, » 5.67, » 12.01.

Die Substanz ist leicht zersetzblich, lässt sich aber im Dunkeln oder im Exsiccator immerhin eine Zeitlang unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 118°, erstarrt dann sofort, wird braun und beginnt sich zu zersetzen unter Sublimation von Chinon. Die unveränderte Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutzig brauner, die einmal geschmolzene mit prachtvoll blauer Farbe. Verdünntes, kaltes Alkali verändert nicht, beim Erwärmen in alkalischer Hydrosulfatlösung aber werden die dunkelblauen Krystalle braun und gehen dann allmählich in Lösung; man erhält die orangegelbe Küpe des Umwandlungsproduktes. Chloroform, Äther und Alkohol lösen schon in der Kälte mit kirschroter Farbe; nach kurzer Zeit tritt aber Braufärbung der Substanz ein, worauf nichts mehr in Lösung geht.

Das Umwandlungsprodukt.

Chiuon-benzidin wird mit Alkohol gekocht, wobei es der schon mehrfach erwähnten Veränderung unterworfen ist. Heiß filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, erhält man das Umwandlungsprodukt in Form eines tiefbraunen Pulvers.

6.010 mg Sbst.: 16.52 mg CO₂, 2.86 mg H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 718 mm).

C₁₈H₁₄O₂N₂. Ber. C 74.48, H 4.84, N 9.65.
Gef. » 74.95, » 5.32, » 9.91.

In schlechter Ausbeute bekommt man den Körper direkt aus den Komponenten: 1.1 g Chinon (1 Mol.) und 1.8 g Beuzidin (1 Mol.) werden in alko-

¹⁾ Zur Verwendung gelangten gereinigte und getrocknete Materialien.

holischer Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und hierauf das ausgeschiedene tiefgefärzte Kondensationsprodukt abgesaugt, sorgfältig gereinigt und getrocknet. Ausbeute 1 g = 34% der Theorie.

0.1276 g Sbst.: 11.4 ccm N (14.5°, 703 mm).

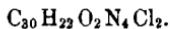
$C_{18}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.81.

Die Verbindung zeigt keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen sublimiert Chinon. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit prachtvoll blauer Farbe¹⁾. Aus der orangegelben Hydrosulfitküpe wird Baumwolle waschecht braun gefärbt. Die Färbung wird mit verdünnter Salzsäure gelbbraun. Es gelingt aber nicht, ein Acetyl derivat zu erhalten. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Substanz vollständig unlöslich. Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin lösen sehr schwer in der Hitze mit gelb- bis rotbrauner Farbe.

Derivat des Chloranils.

4 g Benzidin (2 Mol. = 3.6 g) wurden in 150 ccm Toluol und 2 g Chloranil (1 Mol. = 2.4 g) in 100 ccm Toluol gelöst. Beim Vereinigen der heißen Lösungen färbt sich die Mischung intensiv grün. Beim Kochen wird sie braun und scheidet gleichzeitig das Kondensationsprodukt ab. Nach 2-stündigem Kochen wird heiß filtriert und das dunkelbraune, mikrokristallinische Pulver sorgfältig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4.5 g = 85% der Theorie.

I. 0.1538 g Sbst.: 0.3700 g CO_2 , 0.0656 g H_2O . — 0.1292 g Sbst.: 12.3 ccm N (16°, 724 mm). — 4.965 mg Sbst.: 3.115 mg $AgCl$. — II. 0.1600 g Sbst.: 0.3914 g CO_2 , 0.0722 g H_2O . — 7.840 mg Sbst.: 4.890 mg $AgCl$.



Ber. C 66.54, H 4.06, N 10.35, Cl 13.12.
Gef. » I. 65.61, II. 65.20, » I. 4.77, II. 5.16, » 10.71, » I. 15.52, II. 15.43.

Die Verbindung zeigt keinen Schmelzpunkt, gibt beim Erhitzen wegsublimierendes Chloranil ab, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Baumwolle aus der grüngelben Hydrosulfitküpe etwas heller braun als das Chinonderivat. Bei Versuchen, sie zu benzoxylieren oder zu acetylieren, erhielt ich Produkte, welche in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich und nicht mehr verküpfbar sind.

¹⁾ Auch Schultz und Knapp haben schon beobachtet, daß die dunkelgefärbten Einwirkungsprodukte von Chinon und gechlorten Chinonen auf Monoacetyl-benzidin sich mit rein blauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen (siehe die früheren Fußnoten).