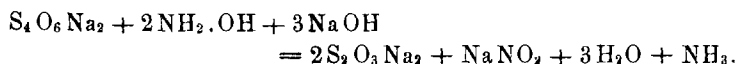


wenigen Minuten erreicht wird. Die farblose, alkalische Reaktionsflüssigkeit enthält außer sehr viel Natrium-thiosulfat noch Ammoniak und wenig Alkalisulfit und -sulfid. Ersteres wurde mit Boedeckers Reagens, letzteres mit frisch gefälltem Cadmiumcarbonat nachgewiesen. Sulfat konnte nicht aufgefunden werden. Nach Zerstörung des Thiosulfats mit Silbersulfat wurde salpetrige Säure bzw. Salpetersäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure nachgewiesen. Die Reaktion dürfte damit nach der Gleichung verlaufen sein:



Weißenburg in Bayern, im November 1919.

## 57. Kurt Brass und Otto Papp: Benzidino-chinone und Bis-chinonyl-benzidine als Küpenfarbstoffe.

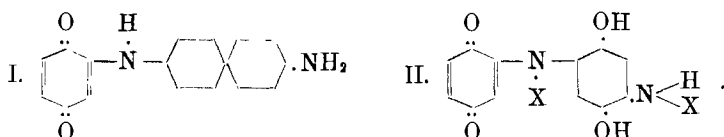
[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 2. Februar 1920)

### 1. Benzochinon-Abkömmlinge.

#### A) Kondensationen von substituierten Benzochinonen mit *p*-Diaminen.

Um den einfachsten Küpenfarbstoff kennen zu lernen, hat K. Brass die Einwirkung von Benzidin auf Benzochinon untersucht<sup>1)</sup> und dabei auf die Darstellung der Verbindung I abgezielt.



Sie scheiterte aber an der leichten Polymerisationsfähigkeit des primär entstehenden Additionsprodukts, des unbeständigen Chinon-Benzidins. Dieses enthält auf 1 Mol. Chinon 2 Mol. Benzidin, spaltet aber sehr leicht Benzidin ab und geht unter gleichzeitiger Polymerisierung in ein Produkt über, welches die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 enthält.

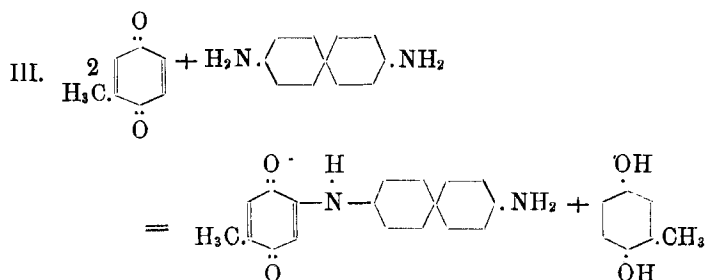
Ähnliche Polymerisationserscheinungen bei den primären Mono-anilino-benzochinonen wurden von H. Suida dahin erklärt<sup>2)</sup>, daß die  $-\text{NH}-$  Gruppe mit der noch freien  $-\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}-$  Gruppe

<sup>1)</sup> B. 46, 2902 [1913].    <sup>2)</sup> A. 416, 164 [1918].

eines zweiten Moleküls reagiere und in den entstehenden merichinoiden Verbindungen vom allgemeinen Typus II der freien Iminogruppe und der  $-\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}-$ Gruppe weitere Polymerisation noch freistehe.

Wir haben versucht, durch Einführung geeigneter Substituenten der Polymerisationsneigung derartiger Verbindungen entgegenzuarbeiten und auf diesem Wege zu einfach gebauten Benzidino-benzochinonen zu gelangen.

In der Tat läßt sich das nächsthöhere Homologe des Benzochinons, das Toluchinon, mit Benzidin in glatter Reaktion zu Benzidino-toluchinon (III.), dem Methyl-Substitutionsprodukt des bisher unbekannten Benzidino-benzochinons (I.) vereinigen:



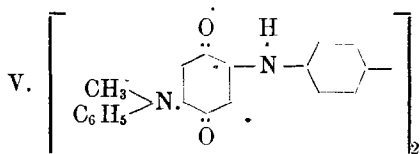
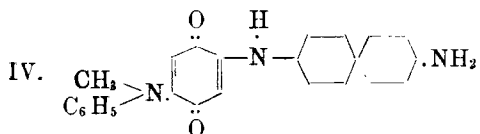
Die Reaktion vollzieht sich in wäßriger oder verdünnt-alkoholischer Lösung und führt zu einem tief rotvioletten, voluminösen Niederschlag von Benzidino-toluchinon.

Die Einführung der Methylgruppe in den der Polymerisation förderlichen chinoiden Kern des Benzidino-benzochinons bewirkt aber noch keine vollkommene Hintanhaltung der Polymerisationsneigung. So löst sich einmal aus Alkohol umkrystallisiertes und dann getrocknetes Benzidino-toluchinon nach einiger Zeit nicht mehr vollständig abermals in Alkohol — der unlösliche Rückstand ist braun gefärbt —, und auch bei der Einwirkung von schwach alkalischer Hydrosulfitlösung tritt Veränderung ein; aus der gelben Küpe wird Baumwolle braun gefärbt, die Verbindung selbst aber ist tiefviolett. Ohne Zweifel handelt es sich auch hier um die Färbung von bereits polymerisiertem Benzidino-toluchinon, die übrigens auch große Ähnlichkeit mit jener des polymeren Benzidino-benzochinons hat.

Sehr wenig reaktionsfähig erwies sich die freie Aminogruppe des Benzidino-toluchinons. Ein zweites Mol. Toluchinon läßt sich mit Benzidino-toluchinon unter Bildung von Bis-toluchinonyl-benzidin nicht vereinigen; desgleichen scheiterten auch alle Versuche, das Benzidino-toluchinon zu acylieren. Erst als es gelungen war, die *p*-Chlor-benzyliden-Verbindung herzustellen, war die Anwesenheit der Aminogruppe mit Sicherheit erkannt.

Die Benzyliden-Verbindung ist wesentlich haltbarer als die Mutter-substanz, denn erst beim längeren Kochen ihrer Xylollösung verfällt auch sie der Polymerisation.

Als weiterer Abkömmling des Benzochinons wurde Methyl-anilino-benzochinon<sup>1)</sup> gewählt, das seiner leichten Zugänglichkeit halber und auch wegen seiner Beständigkeit sich als recht geeignet erwies. Bereits H. und W. Suida<sup>2)</sup> haben es mit Benzidin »gekuppelt« und isolierten dabei stets als einziges Reaktionsprodukt 2-Benzidino-5-methylanilino-benzochinon (IV.). Wenn man aber Anilid



und Benzidin in alkoholischer Lösung nach der Suidaschen Vorschrift auf einander einwirken läßt, so bildet sich nicht nur Benzidino-methylanilino-benzochinon (IV.), sondern auch unter Mitwirkung eines zweiten Moleküls Chinon das *N,N'*-Bis-[5-methylanilino-benzochinonyl-2]-benzidin (V.). Die einfache Verbindung tritt allerdings in überwiegender Menge auf; die Ausbeute an Dichinonylderivat aber wird größer (bis 8 %), wenn die Dauer des Erhitzens verlängert wird. Die Trennung der beiden Körper gelingt mit Hilfe von Aceton, welches Benzidino-methylanilino-benzochinon (IV.) in der Wärme sehr leicht löst, während die Dichinonylverbindung (V.) darin unlöslich ist.

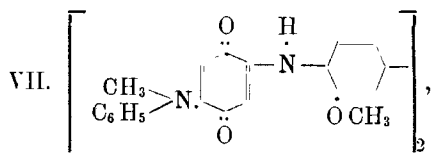
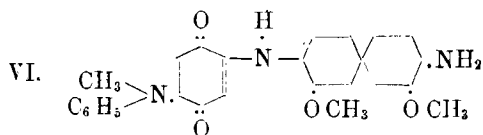
Beide Körper liefern mit alkalischer Hydrosulfitlösung gelbe Küpen und färben Baumwolle gelbbraun. Die Affinität der Leukokörper zur pflanzlichen Faser ist in beiden Fällen groß genug, die Färbungen widerstehen recht gut dem üblichen Seifenbad. Auffallenderweise ist zwischen beiden Ausfärbungen kaum ein Unterschied festzustellen, eine Erscheinung, die mit den bathochromen Eigenschaften des Anilino-chinon-Restes nicht in Einklang zu bringen ist.

Deshalb erschien es interessant, zu untersuchen, wie die Einführung der bathochromen Methoxylgruppe in den Di-

<sup>1)</sup> H. und W. Suida, A. 416, 142 [1918]

<sup>2)</sup> a. a. O. 152.

phenylkern die Farbe verschiebt. Nach analogen Erfahrungen bei den Azofarbstoffen müßte Di-*o*-anisidin, an Stelle von Benzidin mit Methylanilino-benzochinon kondensiert, Farbstoffe liefern, welche die Baumwolle in nach blau zu verschobenen Tönen anfärben. Jedoch widerlegt der Versuch diese Annahme. Dianisidin und Methylanilino-benzochinon liefern in alkoholischer Lösung in etwa gleichen Mengen 2-Dianisidino-5-methylanilino-benzochinon (VI.) und *N,N'*-Bis-[5-methylanilino-benzochinonyl-



2]-dianisidin (VII.), deren Färbungen olivbraun und unter einander, ähnlich wie diejenigen der entsprechenden nicht-methoxylierten Benzidinfarbstoffe, fast gleich sind.

Die Methoxylgruppe entwickelt also in diesen Fällen nur eine geringe farbvertiefende Wirkung, und man könnte dies damit begründen, daß die auxochromen Gruppen sich weder in *ortho*-, noch in *para*-Stellung zu chromophoren Gruppen des Moleküls befinden, wenn nicht die Eigenschaften der später zu beschreibenden  $\alpha$ -Naphthochinon-Derivate dagegen sprechen würden.

Jedenfalls aber erhöhen die positiven Methoxylgruppen die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen, da unter sonst gleichen äußeren Bedingungen die Ausbeute an Disubstitutionsprodukt (VII.) eine höhere ist, als bei Anwendung von Benzidin.

Unter den Körperfarben dieser Benzochinon-Küpenfarbstoffe und in ihren Färbungen auf vegetabilischer Faser herrscht braun vor, während ähnlich konstituierte Azofarbstoffe, wie Chrysamin G<sup>1)</sup> (1 Mol. Benzidin, 2 Mol. Salicylsäure), Diamingelb N<sup>2)</sup> (1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Phenol, 1 Mol. Salicylsäure) oder Pyramidolbraun BG<sup>3)</sup> (1 Mol. Benzidin, 2 Mol. Resorcin) zwar meistens ebenfalls braun gefärbt, aber in ihren Ausfärbungen als viel klarer und brauchbarer zu bezeichnen sind. Dies liegt ohne Zweifel an der starken chromophoren

<sup>1)</sup> Farbstoff-Tabellen von G. Schultz, Nr. 342 [1914].

<sup>2)</sup> » » » » 404 [1914].

<sup>3)</sup> » » » » 317 [1914].

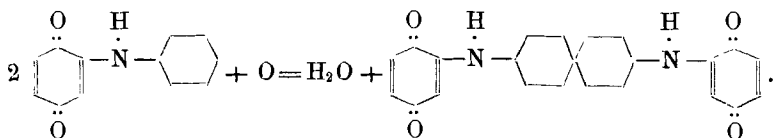
Wirkung der Azogruppen, welche selbst die für den Farbstoffcharakter ausschlaggebende chinoide Struktur in ihrer Wirkung noch übertrifft.

Im allgemeinen beurteilt, scheidet wohl das Benzochinon nach den so gewonnenen Erfahrungen als brauchbare Komponente von Küpenfarbstoffen aus. Dagegen scheint es sich in bestimmten Kondensationsprodukten mit aromatischen Aminen, die in einem Patent<sup>1)</sup> beschrieben sind, als technisch brauchbar erwiesen zu haben.

### B) Oxydation von Anilino-chinonen<sup>2)</sup>.

#### (III. Mitteilung.)

Ein anderer Weg zur Darstellung möglichst einfach gebauter Küpenfarbstoffe führte in das Gebiet der Oxydation von Anilino-chinonen zu Benzidin-Derivaten; denn diese von K. Brass<sup>3)</sup> in Analogie mit der dimolekularen Oxydation von Azofarbstoffen angewandte Oxydation von Anilino- $\alpha$ -naphthochinon in schwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd führte glatt zu dem *N,N'*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-2-benzidin. In die Benzochinonreihe übertragen, hieß dies nichts anderes, als das einfachste Anilino-benzochinon<sup>4)</sup> derselben Oxydation zu unterwerfen:



Aber auch hier treten Polymerisationserscheinungen hindernd in den Weg, die Methode versagt. Weder Anilino-chinon, noch Methylanilino-benzochinon, noch auch Methylanilino-toluchinon lieferten die monomeren Dichinonyl-benzidine.

Die Substitution sämtlicher Wasserstoffatome im Chinonkern und die damit verbundene Verminderung der Polymerisationsmöglichkeiten versprach mehr Aussicht auf Erfolg. Wir wählten das von M. Niemeyer beschriebene 2-Monoanilino-3.5.6-trichlorchinon<sup>5)</sup> und oxydierten es in schwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd. Die oxydative Verkettung zweier Moleküle des Aus-


<sup>1)</sup> R. Lesser, D. R.-P. 236074 und C. 1911, II 237. Siehe auch M. Becke mit W. und H. Suida, österr. Pat. 70640 und Lehnies Färberztg. 28, 92 [1917], sowie M. P. Schmidt, amer. Pat. 1,209,212 und Lehnies Färberztg. 29, 16 [1918].


<sup>2)</sup> Einzelheiten in der demnächst erscheinenden Diss. von Otto Papp.

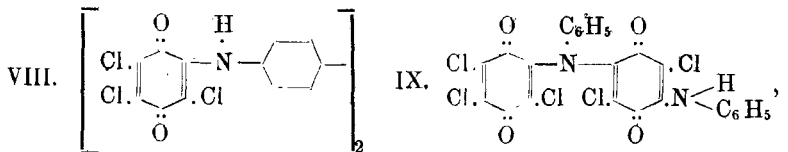
<sup>3)</sup> B. 45, 2529 [1912].

<sup>4)</sup> R. Willstätter und R. Majima, B. 43, 2588 [1910] und H. und W. Suida, A. 416, 118 [1918].

<sup>5)</sup> A. 228, 337 [1885].

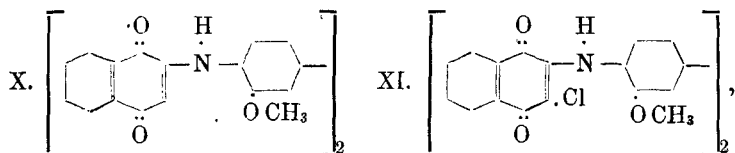
VIII. 

IX. 



Ersetzt man das leicht bewegliche, zur Anilino-Gruppe *para*-ständige Chloratom durch einen stabileren Rest, z. B. die Phenylaminogruppe, und oxydiert das Dianilino-dichlor-chinon<sup>2)</sup>, so erhält man ein Gemisch verschiedener Produkte, aus dem sich ein in Xylol mit grüngelber Fluorescenz löslicher Körper, der eine Hydroxylgruppe enthält, und ein schwefelhaltiger, in Pyridin löslicher Körper, der keine Fluorescenz zeigt, isolieren ließen. Beide Verbindungen sind in ihren Abbauprodukten als Benzidin-Abkömmlinge erkannt worden.

## 2. $\alpha$ -Naphthochinon-Abkömmlinge.

[illegible]

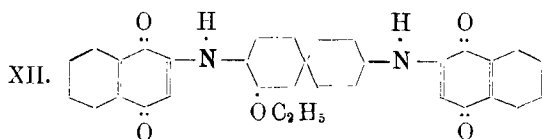
<sup>2)</sup> M. Niemeyer a. a. O.

<sup>a)</sup> R. Pummerer und K. Brass, B. **44**, 1647 [1911].

anisidin (X.) verbinden. Der neue, gut krystallisierende Körper färbt die pflanzliche Faser lebhaft und waschecht blauviolett. Das unsubstituierte, einfache *N,N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonyl-2]-benzidin<sup>1)</sup> färbt violettbraun; es macht sich also der nach blau verändernde Einfluß der Methoxylgruppen in derselben Weise geltend, wie in der Azoreihe, obzwar in unserem Fall die auxochromen Gruppen sich weder in *ortho*- noch in *para*-Stellung zu chromophoren Gruppen befinden.

Führt man in die chinoiden Kerne des Dinaphthochinonyldianisidins Chloratome ein, indem man Dianisidin mit 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon unter Synthese der Verbindung XI. in Reaktion bringt, so tritt unter gleichzeitiger Verbesserung der Echtheit seiner Färbungen eine leichte Farbaufhellung ein.

Ein weiteres sehr reaktionsfähiges Diamin liegt im *o*-Äthoxybenzidin vor. Auch dieses verknüpft sich mit großer Leichtigkeit derart mit  $\alpha$ -Naphthochinon, daß sofort, wie beim Dianisidin, das *N,N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonyl-2']-äthoxy-3-benzidin (XII) entsteht.



Die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe genügt also auch schon, um die Beweglichkeit der Wasserstoffatome beider Aminogruppen des Benzidins wesentlich zu erhöhen.

Erwähnt mag noch werden, daß weder Di-*o*-anisidin noch *o*-Äthoxybenzidin anderen Chinoonen gegenüber eine ähnliche Reaktionsfähigkeit in die Erscheinung treten lassen; unter den bisher angewendeten Bedingungen ist es noch nicht gelungen, Anthrachinon oder Phenanthrenchinon als verküpbare Komponenten mit einem dieser Diamine zu verknüpfen.

### Versuche.

#### 1. Benzochinon-Abkömmlinge.

##### Benzidino-toluchinon (III).

2.44 g (= 2 Mol.) Toluchinon<sup>2)</sup> werden in 2000 ccm Wasser aufgelöst und zu der heißen wäßrigen Lösung eine Lösung von 1.84 g

<sup>1)</sup> K. Brass, B. 45, 2530 [1912]; 46, 2912 [1913].

<sup>2)</sup> Das angewandte Toluchinon war ein durch Wasserdampf-Destillation gereinigtes Kahlbaum-Präparat vom Schmp. 68°. Das bei dieser und der folgenden Reaktion verwendete Benzidin wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus dem käuflichen Rohprodukt gewonnen. (Schmp. 121°)

(= 1 Mol.) Benzidin in 50 cem 50-proz. Essigsäure zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit violettrot, zugleich tritt ein voluminöser Niederschlag von ebensolcher Farbe auf. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad und läßt dann erkalten. Nach 12-stündigem Stehen ist die Abscheidung des Benzidino-toluchinons eine vollständige geworden. Man saugt den schlecht filtrierenden Niederschlag auf einer großen Nutsche ab<sup>1)</sup>, wäscht mit lauwarmem Wasser nach und trocknet vollends im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium. Ausbeute: 2 g = 60% d. Th.

Das Rohprodukt bildet in trockenem Zustand ein tiefviolettes, amorphes Pulver. Zwecks Reinigung wird es zuerst mit etwas Alkohol im Mörser zerrieben, dann in einen Kolben gespült, mit 150 cem Alkohol aufgekocht und heiß filtriert. Das alkoholische Filtrat erstarrt nach dem Erkalten zu einer gelartigen, halbfesten Masse, die unter dem Mikroskop das Benzidino-toluchinon in amorpher und krystallisierter Form erkennen läßt. Die amorphe Modifikation bildet äußerst feinkörnige violette Flocken, die krystallisierte stahlblaue, zu Büscheln vereinigte Blättchen. Es wurde nun abgesaugt, der Alkohol mit wenig Äther verdrängt und im Vakuum bei 40° getrocknet. So gereinigt, bildet das Benzidino-toluchinon ein tief violettes Pulver. An der Luft ist es wenig haltbar, und schon nach kurzer Zeit löst es sich nicht mehr vollständig in Alkohol, sondern hinterläßt ein braunes Polymerisationsprodukt. In Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sowie in Aceton ist es in der Wärme leicht und mit tief rotvioletter Farbe löslich. Ebenso leicht wird es von Chloroform, jedoch mit leuchtend violetter Farbe, aufgenommen. Nitro-benzol löst schon in der Kälte leicht mit roter Farbe, die beim Erwärmen nach braun umschlägt, wobei unter Abscheidung brauner, amorpher Produkte Polymerisation eintritt.

Konz. Schwefelsäure löst mit rein blauer Farbe, während konz. Salzsäure das Benzidino-toluchinon rotviolett aufnimmt. 10-proz. Natronlauge löst in der Kälte nicht, wohl aber alkoholische Lauge mit blauvioletter Farbe. Es zeigt keinen Schmelzpunkt.

Benzidino-toluchinon läßt sich in ganz schwach alkalischer Lösung mit Hydrosulfit verküpen. Die Küpe ist gelb gefärbt; Baumwolle wird daraus in braunen Tönen angefärbt, obwohl der Farbstoff selbst tief violett ist. Da jedoch auch die braunen Umwandlungsprodukte aus ihrer gelben Küpe dieselben Farbtöne auf Baumwolle liefern und auch beim Durchblasen von Luft durch die Küpe von Benzidino-

<sup>1)</sup> Das Toluhydrochinon wird aus dem Filtrat durch Oxydieren mit Ferrichlorid zweckmäßig wiedergewonnen.



toluchinon sich ein brauner Niederschlag abscheidet, der nicht mehr in Alkohol löslich ist, muß angenommen werden, daß das verküpte monomere Produkt nurmehr in polymerisierter Form auf die Faser zieht.

Die Analyse eines zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Produktes ergab folgende Werte:

0.1501 g Sbst.: 0.4119 g CO<sub>2</sub>, 0.0695 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.30.

Gef. • 74.84, » 5.18

Zur Bestimmung der Ketogruppen wurde die Titrationsmethode mittels Titantrichlorürs herangezogen<sup>1)</sup>: 0.2630 g frisch dargestelltes und möglichst rasch getrocknetes Benzidino-toluchinon wurden in 50 ccm heißem Alkohol gelöst, durch ein gewogenes Filter filtriert und mit warmem Alkohol so lange nachgewaschen, bis der Alkohol farblos abließ. Das Filter mit Rückstand wurde nun bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es waren 0.1400 g an monomerem Produkt in Lösung gegangen, die bei der Titration mit Titantrichlorür (1 ccm = 0.0828 g TiCl<sub>3</sub>) 16.60 ccm verbrauchten

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Chinon 35.5. Gef. Chinon 34.34.

*N*-[*p*-Chlor-benzyliden]-benzidino-toluchinon,

CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Cl.

Zum Nachweis der freien Aminogruppe wurde eine alkoholische Lösung von einmal umkrystallisiertem Benzidino-toluchinon mit einem geringen Ueberschuß von reinem *p*-Chlor-benzaldehyd versetzt und  $\frac{1}{4}$  Stde. rückfließend am Wasserbad erhitzt. Die Farbe der alkoholischen Lösung verändert sich beim Kochen von violett nach rotviolett, und zugleich entsteht ein äußerst fein verteilter, dunkelfarbiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen tief rotbraun gefärbt ist. Zu seiner Reinigung wird er in möglichst wenig siedendem Xylol gelöst, das ihn mit leuchtend roter Farbe aufnimmt. Beim Erkalten scheidet sich die *p*-Chlorbenzyliden-Verbindung in mikrokristallinischen, kugeligen Gebilden aus.

Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol und Äther, löst sich dagegen leicht in Chloroform, heißem Xylol und Nitrobenzol mit intensiv roter Farbe. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit olivgrüner Farbe auf. Sie ist wesentlich haltbarer als die Muttersubstanz, denn erst beim längeren Kochen ihrer Xylollösung verfällt auch sie der Polymerisation.

Die Analyse der einmal aus Xylol umkrystallisierten, mit Benzol und Äther gewaschenen und bei 80° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0.3068 g Sbst.: 0.1033 g AgCl. — 0.1703 g Sbst.: 0.0555 g AgCl.

C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 8.31. Gef. Cl 8.32, 8.06.

<sup>1)</sup> E. Knecht und E. Hibbert, B. 38, 3319 [1905]; W. Siegmund, M. 33, 10. Heft [1912]; H. Salvaterra, M. 34, 1. Heft [1913].

2-Benzidino-5-methylanilino-benzochinon (IV.) und *N,N'*-Bis-[5-methylanilino-benzochinonyl-2]-benzidin (V.).

1 g (= 2 Mol.) Methylanilino-benzochinon wird in der Wärme in 30 ccm Alkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0.5 g (= 1 Mol.) Benzidin (wie früher gereinigt) in 5 ccm Alkohol versetzt und 1 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Nach den ersten Minuten des Kochens schlägt die Farbe von rot nach tief braunrot um, und nach  $\frac{1}{2}$  Std. beginnt noch während des Siedens ein dunkelfarbiger, körniger Niederschlag aufzutreten, dessen Menge beim Abkühlen beträchtlich zunimmt. Er wird nach 4-stündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Nun übergießt man ihn in einem Kolben mit 70 ccm Aceton, kocht kurz auf, filtriert wiederum und wäscht das schwarzbraune, körnige Pulver mit warmem Aceton so lange, bis das Filtrat farblos abläuft.

Die vereinigten Acetonlösungen werden bis auf 10 ccm eingeeengt und mit 20 ccm siedendem Alkohol versetzt. Beim Erkalten dieser Mischung scheidet sich krystallisiertes 2-Benzidino-5-methylanilino-benzochinon in reichlicher Menge ab. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen bildet es dunkelbraune Blättchen vom Schmp. 216—217° (korr.). H. u. W. Suida<sup>1)</sup> geben den Schmp. 215—218° an. Auch seine sonstigen Eigenschaften stimmen mit den dort angegebenen überein, wobei noch hinzuzufügen ist, daß der Körper in Aceton und Chloroform leicht löslich ist.

Die Hydrosulfit-Küpe ist schwach gelb gefärbt. Baumwolle wird aus ihr in gelbbraunen Tönen angefärbt. Die Färbungen werden beim kalten Seifen etwas heller und zugleich reiner.

Das bei der Extraktion des Rohproduktes mit Aceton hinterbleibende schwarzbraune, körnige Pulver wird in wenig heißem Nitro-benzol gelöst und heiß filtriert. Beim Abkühlen der gelbroten Lösung scheiden sich reichlich wunderbar violett schillernde, fast schwarze, große Blättchen von *N,N'*-Bis-[5-methylanilino-benzochinonyl-2]-benzidin aus. Ausbeute 0.13 g (= 7,9% der Theorie).

Der Körper ist unlöslich in Aceton, schwer löslich in heißem Xylol, leicht dagegen in Chloroform, Pyridin und Nitro-benzol. Konz. Schwefelsäure löst blauviolett.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol zeigte die Substanz den konstanten Schmp. 254° (unt. Zers.).

<sup>1)</sup> A. 416, 152 [1918].

0.1948 g Sbst.: 0.5357 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.1462 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 723.6 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 75.2, H 5.0, N 9.25.

Gef. » 75.0, » 5.4, » 9.14.

Zur quantitativen Bestimmung der Ketogruppen wurde mit Phenylhydrazin im Kohlensäurestrom bei 80–90° reduziert und der entbundene Stickstoff im Azotometer gemessen. Sowohl der Apparat als auch die Arbeitsmethode sind von R. Willstätter und C. Cramer<sup>1)</sup> anlässlich ihrer Untersuchungen über Anilinschwarz beschrieben und erprobt worden.

Ein Molekül verbrauchten Wasserstoffs entspricht zwei Ketogruppen bzw. einem Molekül entbundenes Stickstoffs. Als Resultat der Analyse ist der gefundene Stickstoff in Gew.-Proz der angewandten Substanz

$$\left( \frac{\text{Stickstoff in g}}{\text{Substanz in g}} \cdot 100 \right)$$

angegeben und als »Stickstoffzahl« bezeichnet.

0.1100 g Sbst.: 8.5 ccm N (20.5°, 728 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. Stickstoffzahl 9.24. Gef. Stickstoffzahl 9.49.

Die färbenden Eigenschaften dieser Verbindung sind, wie schon früher betont wurde, dieselben wie jene des 2-Benzidino-5-methylanilino-benzochinons: Baumwolle wird aus der gelben Küpe in gelbbraunen Tönen angefärbt.

2-Di-*o*-anisidino-5-methylanilino-benzochinon (VI.) und *N,N'*-Bis-[5-methylanilino-benzochinonyl-2]-dianisidin (VII.).

Die Darstellung dieser beiden Verbindungen erfolgt ganz analog wie die der Benzidin-Abkömmlinge: 4 g Methylanilino-benzochinon, gelöst in 75 ccm Alkohol, werden mit 1.8 g Di-*o*-anisidin (man verwendet ein durch zweimaliges Umkrystallisieren mit ungefähr 50-proz. Alkohol und Tierkohle aus dem technischen Produkt gewonnenes Dianisidin vom Schmp. 130°), welches in 20 ccm Alkohol gelöst ist, vereinigt und 1 Stde. unter Rückfluß am siedenden Wasserbade erhitzt. Die rote Lösungsfarbe schlägt nach dem ersten Aufsieden nach braungelb um. Auch eine alsbald eintretende dunkelbraune Abscheidung, die heftiges Stoßen verursacht, läßt auf das Eintreten der erwarteten Reaktion schließen. Der nach dem Abkühlen entstehende, dunkelfarbige, krystallinische Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 2.0 g.

Um dem Rohprodukt zunächst das 2-Dianisidino-5-methylanilino-benzochinon zu entziehen, wurde dieses zweimal mit je 100 ccm siedendem Aceton ausgezogen. Es ist nicht leicht, die im Aceton gelöste Verbindung zu isolieren, doch kommt man auf fol-

<sup>1)</sup> B. 43, 2976 [1910].

gende Weise zum Ziel: Der Aceton-Extrakt wird auf 30 ccm eingengt, die konz. Acetonlösung mit 80 ccm Alkohol versetzt und die Hauptmenge des restlichen Acetons durch Abdestillieren verdrängt. Jetzt tritt beim Abkühlen reichliche Krystallausscheidung ein. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen bildet das 2 Dianisidino-5-methylanilino-benzochinon ein tief schwarzbraunes, feinkrystallinisches Pulver. Unter dem Mikroskop erkennt man rautenförmige, violettstichig braune Krystallblättchen, deren Kanten selten geradlinig, sondern meistens leicht gebogen erscheinen.

In Aceton ist die Substanz schon in der Kälte leicht löslich, etwas geringer ist die Löslichkeit in Alkohol. Konz. Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit blauer Farbe auf.

Die zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Substanz beginnt bei 120° zu sintern und schmilzt unter Zersetzung zwischen 124° und 128°.

0.1536 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 724.4 mm).

$C_{27}H_{25}O_4N_3$ . Ber. N 9.25. Gef. N 8.99.

Bestimmung der Ketogruppen durch Ermittlung der Stickstoffzahl. (Methode wie oben beschrieben.)

0.1468 g Sbst., mit Phenylhydrazin reduziert, lieferten 8.3 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{27}H_{25}O_4N_3$ . Ber. N 6.17. Gef. N 6.26.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger<sup>1)</sup> in Chloroform ( $K = 37$ ).

0.4974 g Sbst. in 23.5 ccm Chloroform: Siedepunkterhöhung 0.16°.

$C_{27}H_{25}O_4N_3$ . Mol.-Gew. Ber. 455. Gef. 484.

Die gut waschechte Ausfärbung von 2-Dianisidino-5-methylanilino-benzochinon auf Baumwolle aus schwach alkalischer Küpe ist von stumpfbrauner Farbe mit leichtem Stich nach oliv.

Das bei der Kondensation in Alkohol gleichzeitig entstandene *N,N'*-Bis-[5-methylanilino-benzochinonyl-2]-dianisidin (VII.) bleibt bei der Extraktion des Rohproduktes mit Aceton als krystallinisches, dunkelbraunviolett Pulver zurück. Aus Xylol umkrystallisiert, zeigt der Körper unter dem Mikroskop sternförmig gruppierte, braune Nadelchen. Diese sind in Chloroform, Tetrachloräthan und Nitrobenzol leicht löslich, schwerer in Eisessig, Amylalkohol und Xylol mit gelbroter Farbe, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Konz. Schwefelsäure löst schieferblau.

<sup>1)</sup> B. 31, 459 [1898].

Die zweimal aus Xylol umkrystallisierte Verbindung schmilzt scharf bei 244—246° (korr.).

0.2026 g Sbst.: 0.5374 g CO<sub>2</sub>, 0.1014 g H<sub>2</sub>O. — 0.1520 g Sbst.: 0.4035 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O. — 0.1488 g Sbst.: 0.3855 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O.  
0.2048 g Sbst.: 15.30 ccm N (20.3°, 715 mm). — Stickstoffzahl 0.0994 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 724.7 mm).



Ber. C 72.04, H 5.15, N 8.4, Stickstoffzahl 8.40.

Gef. » 72.34, 72.4, 72.3, » 5.6, 5.5, 5.35, » 8.21, » 8.41.

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde die von G. Barger ausgearbeitete mikroskopische Methode versucht: Es wurde eine Lösung von N,N'-Bis-[5-methylanilino-benzochinonyl-2]-dianisidin in Chloroform mit der Mol.-Konzentration 0.067 = 44.8 g im Liter) mit Fluoren verglichen, dessen Mol.-Konzentration 0.1, 0.080, 0.060, 0.050 betrug. Nur bei peinlicher Einhaltung konstanter Temperatur — Barger legt auf diesen Punkt kein allzugroßes Gewicht — konnten regelmäßige Längenänderungen der Tropfen beobachtet werden.

C<sub>40</sub>H<sub>31</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Mol.-Gew. Ber. 666. Gef. 654.

Baumwolle wird aus der schwach alkalischen, hellgelben Küpe in fast genau demselben Ton wie von dem Monosubstitutionsprodukt angefärbt. Die Veränderung beim Waschen bezw. kalten Seifen ist kaum von der beim 2-Dianisidino-5-methylanilino-benzochinon beobachteten verschieden.

### 3'-Anilino-2'.5'.3.5.6-pentachlor-dibenzochinonyl-anilin (VIII).

Ausgangsmaterial: 2-Anilino-3.5.6-trichlor-chinon<sup>2)</sup>.

Zur Gewinnung eines reinen Ausgangsmaterials erwies sich folgendes abgeänderte Verfahren als zweckmäßig: 2.11 g (1 Mol.) reines Trichlor-chinon<sup>2)</sup> werden in 80 ccm und 1.3 g (1 Mol.) salzsaures Anilin in 20 ccm Eisessig gelöst; die siedend heißen Lösungen werden vereinigt, kurz aufgekocht und zum Abkühlen beiseite gestellt. Aus dem violett gefärbten Eisessig scheiden sich nach 12-stündigem Stehen reichliche Mengen von Mono-anilino-trichlor-chinon in violetten Krystallblättchen aus, die jedoch noch mit den gleichzeitig entstandenen braunen Krystallen des Dianilino-dichlor-chinons verunreinigt sind. Es wird nun das ausgefallene Krystallgemenge abgesaugt und mit wenig Eisessig und Wasser gewaschen. Zur Trennung der zwei Anilide wird der noch feuchte Krystallkuchen in der für das Mono-anilid gerade hinreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst — das Dianilid ist auch in heißem Alkohol praktisch unlöslich — und vom Rückstand (Dianilino-dichlor-chinon, durch einen Heißwasser-Trichter schnell abfiltriert.

<sup>1)</sup> B. 37, 1754 [1904]; Soc. 85, 286 [1904].

<sup>2)</sup> M. Niemeyer, A. 228, 337 [1885].

<sup>3)</sup> von C. A. F. Kahlbaum.

Beim Abkühlen scheidet sich das Monoanilino-trichlor-chinon in blauen, glänzenden Blättchen aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit wenig Alkohol und Trocknen war die Ausbeute 1.0 g (= 66,5 % der Theorie).

1 g (= 2 Mol.) des so dargestellten Monoanilino-trichlor-chinonis wurde in 50 ccm reiner konz. Schwefelsäure gelöst. In einem mit Rührer versehenen Kölbchen trägt man nun allmählich 0.4 g (= 1 Mol.) gefälltes Mangansuperoxyd im Verlaufe einer Stunde in die tiefblaue Lösung ein, wobei man das Gefäß zweckmäßig durch eine Eis-Kochsalz-Mischung auf  $-10^{\circ}$  abkühlt. Nach dem vollständigen Eintragen des gesamten Mangansuperoxyds rührt man die inzwischen violett gewordene Lösung noch einige Zeit und gießt sie dann auf Eis, dem zur Zerstörung etwa unverbrauchten Oxydationsmittels geringe Mengen Natriumbisulfit zugesetzt sind. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in dunkelfarbigen Flocken ab, die nach dem Absaugen säurefrei gewaschen und getrocknet ein blaugraues Pulver ergeben: Ausbeute 0.9 g.

Die Reinigung des Rohprodukts geschieht erstens durch Auskochen desselben mit siedendem Alkohol, der mit braunvioletter Farbe geringe Mengen von verunreinigenden Nebenprodukten herauslöst und zweitens durch Umkrystallisieren des nunmehr zurückgebliebenen Pulvers aus siedendem Nitro-benzol, aus dem der holochinoide dimere Körper beim Erkalten in mikrokrySTALLINISCHEN, blaugrauen Blättchen ausfällt. Nach dem Absaugen und restlosen Entfernen des Nitro-benzols durch gründliches Waschen mit Benzol und Äther verbleibt ein blaugraues Pulver, das sich nur in der Siedehitze merklich in hochsiedenden organischen Solvenzien mit blauvioletter Farbe löst. Ein Schmelzpunkt konnte bis  $300^{\circ}$  nicht beobachtet werden.

0.0904 g Sbst.: 0.1668 g  $\text{CO}_2$ , 0.0178 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0335 g Sbst.: 0.1710 g  $\text{CO}_2$ , 0.0158 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1018 g Sbst.: 0.1291 g AgCl. 0.1043 g Sbst.: 0.1310 g AgCl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_5$ . Ber. C 50.67, H 1.95, Cl 31.19.

Gef. » 50.32, 49.88, » 2.20, 1.89, » 31.15, 31.07.

Aus der gelblich gefärbten Küpe wird Baumwolle in mattbraunen Tönen angefärbt.

## 2. $\alpha$ -Naphthochinon-Derivate.

$N,N'$ -Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonyl-2]-di- $o$ -anisidin (X.).

2.4 g (= 1 Mol.) Di- $o$ -anisidin<sup>1)</sup> werden in 10 ccm Eisessig heiß gelöst, ebenso 6.3 g (= 4 Mol.,  $\alpha$ -Naphthochinon<sup>2)</sup> in 25 ccm

<sup>1)</sup> s. S. 456.

<sup>2)</sup> Angewendet wurde ein mittels Wasserdampf-Destillation und Umkrystallisieren aus Alkohol aus technischem  $\alpha$ -Naphthochinon gewonnenes Präparat vom Schmp.  $124^{\circ}$ .

Eisessig, die beiden Lösungen dann heiß zusammengegossen und im lebhaft siedenden Wasserbad 1 Stunde lang erwärmt. Die Farbe der vereinigten Lösungen geht dabei von braun über braunrot und rot nach rotviolett über, gleichzeitig entsteht ein tiefgefärbter, griesiger Niederschlag. Nach beendetem Erhitzen und Abkühlen wird abgesaugt und mit warmem Alkohol und Äther gewaschen. Im rohen Zustand stellt der Niederschlag ein bronzierendes, tief braunviolett krystallinisches Pulver dar. Ausbeute 1.3 g. Zu seiner Reinigung wird es in der gerade hinreichenden Menge siedenden Pyridins gelöst (Pyridin löst kalt mit rotvioletter, heiß mit roter Farbe) und schnell filtriert. Die Pyridinalösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei. Die abgesaugten Kryställchen werden zuerst mit Alkohol und dann zur Verdrängung des Pyridins mit schwach saurem warmem Wasser gewaschen.

Getrocknet bildet das aus Pyridin umkrystallisierte *N,N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonyl-2]-dianisidin ein braunviolett, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop federförmig angeordnete Krystallbüschel zeigt. Aus Nitro-benzol erhält man die Substanz häufig in millimeterlangen, spiralig verdrehten Krystallamellen. Die neue Verbindung löst sich in niedrigsiedenden Solvenzien fast gar nicht, schwer in Xylol, leicht dagegen in siedendem Nitro-benzol, Pyridin und Tetrachlor-äthan. Auch von Phenol, Naphthalin und *m*-Dinitrobenzol wird sie in der Wärme reichlich aufgenommen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist leuchtend blau. Kocht man sie mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid, so entsteht eine tief rotviolette Lösung, welche (auch wenn längere Zeit gekocht wurde) den unveränderten Ausgangskörper beim Erkalten in ovalen Blättchen auskrystallisieren läßt.

Die zweimal aus Pyridin umkrystallisierte Substanz schmilzt scharf bei 303–305° (unkorr.).

0.1365 g Sbst.: 0.3658 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.1510 g Sbst.: 6.8 ccm N 18.4°, 720,8 mm.

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.4, H 4.35, N 5.07.

Gef. » 73.09, » 4.52, » 4.97.

Zur Molekulargewichtsbestimmung erwies sich *m*-Dinitro-benzol (*K* = 106) als Lösungsmittel geeignet, nachdem Versuche mit Phenol und Naphthalin teils unbrauchbare Werte ergeben hatten, teils überhaupt keine Gefrierpunkts-Depression beobachten ließen.

0.0994 g bzw. 0.1541 g Sbst. in 15.370 g *m*-Dinitro-benzol: 0.125° bzw. 0.190° Depression.

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 556. Gef. 551, 560.

Mit alkalischer Hydrosulfitlösung gibt es eine gelbgrüne Küpe, aus der Baumwolle in violetten Tönen angefärbt wird. Beim kalten Seifen einer gefärbten Stoffprobe tritt leichtes Aufhellen ein.

*N,N'*-Bis-[3-chlor- $\alpha$ -naphthochinonyl-2]-dianisidin (XI.)

Eine heiße Lösung von 1.6 g (= ca. 1 Mol.) Di-*o*-anisidin<sup>1)</sup> in 10 ccm Eisessig wurde zu einer Auflösung von 2.3 g (= ca. 2 Mol.) 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon in 50 ccm Eisessig gegeben und  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der schon gegen Ende des Siedens aus der roten Lösung ausgefallene krystallinische Niederschlag vermehrt sich noch beim Erkalten. Es wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. (Ausbeute 1.2 g). Das rote, krystallinische Pulver wird zwecks Reinigung aus siedendem Xylol umkrystallisiert.

*N,N'*-Bis-[3-chlor- $\alpha$ -naphthochinonyl-2]-dianisidin krystallisiert in roten Nadeln, die bei 270–272° schmelzen. Von niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln wird es auch in der Siedehitze kaum aufgenommen. Xylol, Nitro-benzol, Tetrachlor-äthan lösen heiß leicht mit roter Farbe, beim Abkühlen werden die Lösungsfarben violettrot. Heißes Pyridin löst mit braunroter Farbe. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau, in konz. Salpetersäure blauviolett.

0.1546 g Sbst.: 0.0680 g AgCl.

$C_{34}H_{22}O_6N_2Cl_2$ . Ber. Cl 11.18. Gef. Cl 10.88.

Den Körper zu acetylieren oder zu benzoylieren, ist natürlich nicht möglich.

Aus der gelben Küpe wird Baumwolle braunstichig violett angefärbt; der Farbton bringt den hypsochromen Einfluß der eingetretenen Chloratome gegenüber dem *N,N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonoyl-2]-dianisidin zum Ausdruck; außerdem ist auch die Waschechtheit etwas besser geworden.

*N,N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonyl-2']-äthoxy-3-benzidin (XII.).

1.4 g (= 4 Mol.)  $\alpha$ -Naphthochinon<sup>2)</sup> gelöst in 15 ccm Eisessig werden mit einer Auflösung von 0.75 g (= 1 Mol.) *o*-Äthoxybenzidin<sup>3)</sup> in 10 ccm Eisessig vereinigt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

Der aus der tiefroten Lösung ausgefallene Niederschlag wird mit Alkohol und Äther gewaschen und hierauf getrocknet. Ausbeute 0.7 g. Um das krystallinische Rohprodukt in reinerer Form zu gewinnen, wird es in 8 ccm siedendem Nitro-benzol gelöst und die Lösung heiß filtriert. Als Rückstand bleibt eine geringe Menge eines

<sup>1)</sup> s. S. 456.

<sup>2)</sup> s. S. 459.

<sup>3)</sup> Verwendet wurde ein aus heißem Wasser umkrystallisiertes Produkt vom Schmp. 133°.



in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen, in kleinen gelben Nadelchen krystallisierenden Körpers, der nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen das *N,N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonyl-2]-äthoxy-3-benzidin in feinen violettbraunen Nadelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 279–281° zeigen. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und wird nur von Pyridin und von Nitro-benzol in der Wärme leicht aufgenommen. Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe.

0.1711 g Sbst.: 8.20 ccm N (20.4°, 720.7 mm).

$C_{34}H_{24}O_3N_2$ . Ber. N 5.18. Gef. 5.21.

Baumwolle wird aus der gelben Küpe in schönen, violetten Tönen angefärbt. Die Färbungen sind bedeutend satter und waschechter als jene des *N,N'*-Bis-[ $\alpha$ -naphthochinonyl-2]-dianisidins, so daß es den Anschein erweckt, als übe eine Äthoxylgruppe einen günstigeren Einfluß auf den Gesamtcharakter eines Farbstoffs aus, als es zwei Methoxylgruppen zu tun imstande sind.

### 58. Carl Neuberg und Elsa Reinfurth:

#### Über den Chemismus der alkoholischen Gärung, zugleich Bemerkungen zur gleichnamigen Mitteilung von E. Zerner.

(Eingegangen am 18. Februar 1920.)

Die Auffindung der Brenztraubensäure-Gärung im Jahre 1910 hat uns die Veranlassung zu mannigfachen Versuchen gegeben, experimentell die alternierende Oxydation und Reduktion am Zuckermolekül darzutun, an die gemäß unserer im Jahre 1913 aufgestellten neuen Theorie<sup>1)</sup> die alkoholische Zuckerspaltung geknüpft ist. Diese Theorie besagt, daß Acetaldehyd bezw. Brenztraubensäure einerseits, Glycerin andererseits die einander entsprechenden Oxydations- und Reduktions-Produkte darstellen. Beweise erbrachten wir mit Hilfe der Abfangmethode, die den Acetaldehyd festlegt, und mit den alkalischen Gärungen<sup>2)</sup>, bei denen der Aldehyd durch Disproportionierung zu Essigsäure und Alkohol gekennzeichnet ist, während in beiden Fällen Glycerin in äquivalenter Menge erhalten wird.

In der im letzten Heft der »Berichte« erschienenen Veröffentlichung von E. Zerner<sup>3)</sup> befindet sich nun ein Passus, der bei den

<sup>1)</sup> C. Neuberg, Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle, Jena 1913.    <sup>2)</sup> C. Neuberg und E. Färber, Bio. Z. 78, 238 [1916].

<sup>3)</sup> B. 53, 325 [1920].