

115. Ernst Täuber: Ueber einige neue Diphenylabkömmlinge.

(Eingegangen am 12. März.)

Das Benzidin ist seit der Entdeckung der substantiven Baumwollfarbstoffe, besonders in den technischen Laboratorien, Gegenstand eifriger Bearbeitung geworden. Es sind namentlich eine grosse Anzahl von Substitutionsproducten des Benzidins neu dargestellt, oder, soweit sie schon bekannt waren, auf ihre farbstoffgebenden Eigenschaften untersucht worden, und unter diesen haben sich einige als sehr werthvoll (*o*-Tolidin, Dianisidin u. s. w.), andere (z. B. Tetrabrombenzidin, *m*-Diamidodiphensäure) als mehr oder weniger unbrauchbar für substantiv Baumwollfarbstoffe erwiesen.

Von Nitroderivaten des Benzidins bekannter Constitution findet sich in der chemischen Litteratur bisher nur das *o*-Dinitrobenzidin beschrieben. Dasselbe wurde von Strakosch¹⁾ durch Nitrirung von Diacetbenzidin erhalten, die Angaben des Entdeckers wurden später von Brunner und Witt²⁾ ergänzt bezw. berichtigt. Der daraus dargestellte Naphtionsäurefarbstoff besitzt, nach Angabe der letztgenannten beiden Forscher, starke Affinität zur Baumwollfaser, doch verbietet schon allein die schwierige Herstellungsweise des *o*-Dinitrobenzidins seine Anwendung in der Farbentechnik.

Es lag nahe, die Nitrirung des Benzidins einmal in anderer Weise, nämlich in concentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure zu versuchen. Anilin liefert bei der gleichen Behandlung vorwiegend *m*-Nitrilanilin, Dimethylanilin liefert *m*- und *p*-Nitrodimethylanilin. Beim Benzidin war eine glatte *m*-Nitrirung deshalb zu erwarten, weil hier die *p*-Stellen zu den Amidogruppen besetzt sind. Diese Erwartung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt. Man kann auf dem bezeichneten Wege nicht allein *m*-Dinitrobenzidin, sondern merkwürdiger Weise auch *m*-Mononitrobenzidin darstellen, ebenso lässt sich *m*-Mono- und *m*-Dinitrotolidin erhalten, aber nur Dinitrodianisidin. Die Constitution ergibt sich, wie weiter unten gezeigt wird, aus den Eigenschaften der entsprechenden Amidverbindungen.

Abgesehen davon, dass die Darstellung einfach nitrirter Benzidine überhaupt neu und bemerkenswerth ist, bieten die genannten Nitrokörper noch ein anderes Interesse; sie bestätigen die Regel³⁾, die freilich schon heute Ausnahmen aufweist (Benzidinsulfon), dass *m*-substituirte Benzidine Azofarbstoffe liefern, welche geringe oder gar keine Affinität zur Baumwollfaser besitzen, indem die Einführung einer

¹⁾ Diese Berichte V, 236.²⁾ Diese Berichte XX, 1023.³⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1887, S. 494.

Nitrogruppe in *m*-Stellung zu einer Amidogruppe die Affinität zur Pflanzenfaser schwächt, die Einführung zweier Nitrogruppen in *m*-Stellung dieselbe aufhebt.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden als Rohproducte schon vor anderthalb Jahren dargestellt und auf ihre farbstoffgebenden Eigenschaften untersucht. Die reinen Nitrokörper und die entsprechenden Amidoverbindungen wurden jedoch erst später isolirt und charakterisirt. Nach Beendigung meiner bez. Untersuchungen erhielt ich durch Hrn. Dr. Otto N. Witt Kenntniss davon, dass A. Gerber in Verfolg seiner diese Berichte XXI, 746 ff. veröffentlichten Abhandlung »über Derivate des Orthotolidins« auch *m*-Dinitrotolidin dargestellt hat. Gerber beweist in seiner kürzlich erschienenen Doctor-Dissertation die Constitution dieser Verbindung und giebt an, dass die aus ihr gewonnenen Tetrazofarbstoffe nur sehr geringe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Ich sehe daher von der Beschreibung des *m*-Dinitrotolidins ab und beschränke mich für heute auf die beiden *m*-Nitro- und die beiden *m*-Amidobenzidine, indem ich mir das Mononitrotolidin und das Dinitrodianisidin, sowie deren Reductionsproducte für eine spätere Mittheilung reservire.

m-Dinitrobenzidin.

Man trägt 28.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) reines Benzidinsulfat unter Umrühren in 300 g destillirte Schwefelsäure ein. Tritt keine vollständige Lösung ein, so führt man dieselbe durch gelindes Erwärmen (auf 50—60°) herbei und kühlt dann die klare Lösung wieder auf 10—20° ab. Weiter darf die Abkühlung nicht getrieben werden, da dann wieder Benzidinsulfat ausgeschieden wird, das sich der Reaction entziehen würde. Nun trägt man langsam bei obiger Temperatur 20.2 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) Kalisalpeter ein und rührt nach beendetem Eintragen noch einige Stunden um. Man giesst dann die Reaktionsmasse in die 3 fache Menge Wasser, filtrirt von dem ausgeschiedenen gelbbraunen Niederschlage, welcher bei gut geleiteter Reaction nur gering sein darf, ab und übersättigt das Filtrat mit Soda oder Ammoniak. Den abfiltrirten bräunlich gelben Niederschlag löst man in heisser verdünnter Salzsäure, kocht die Lösung mit Thierkohle und fällt dann wieder die Nitrobase mit Ammoniak. Die so gewonnene Base wird getrocknet und wiederholt aus Alkohol krystallisirt. Erst erhält man nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen, später erscheinen gelbe Blätter, deren Schmelzpunkt bei 214° liegt und durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$
H	4.1	3.65 pCt.
C	52.64	52.55 »

m-Dinitrobenzidin löst sich in verdünnten Mineralsäuren auf. Das schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Es sei bemerkt, dass die Reinigung des *m*-Dinitrobenzidins mit erheblichen Verlusten verknüpft ist.

Für die Darstellung von Azofarbstoffen kann man das Rohproduct direct verwenden. Man wäscht den durch Fällen der verdünnten Reactionsmasse mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag sorgfältig aus, bestimmt den Trockengehalt der Paste und diazotirt gewogene Mengen derselben mit Salzsäure und Natriumnitrit. Die erhaltene Tetrazoverbindung combinirt man in bekannter Weise mit Amidosulfosäuren, Phenolen u. s. w.

Die resultirenden Farbstoffe haben, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, keine Affinität zur Baumwollfaser; über ihre Nüance ist folgendes zu sagen:

Die Nitrogruppen machen die rothen Naphtylaminsulfosäurefarbstoffe blaustichiger, die blauen Naphtolsulfosäurefarbstoffe werden nach roth hin verändert, während die gelben Farbstoffe der Salicylsäure in der Nüance wenig beeinflusst werden.

m-Mononitrobenzidin.

Wendet man bei der Nitrirung des Benzidins in der oben beschriebenen Weise nur die Hälfte Kalisalpeter an, so scheidet sich aus dem verdünnten Reactionsproduct beim Erkalten ein krystallisirtes Salz aus. Dieses in sehr guter Ausbeute entstehende Salz ist das schwefelsaure Mononitrobenzidin. Dasselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle leicht rein erhalten und stellt dann schwach gelblich gefärbte Kryställchen dar. Sie enthalten Krystallwasser, das aber durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure überhaupt nicht, durch Trocknen bei höherer Temperatur nicht ohne geringe Zersetzung (Braunfärbung) des Salzes entfernt werden kann. Der Schwefelsäuregehalt des im Vacuum getrockneten Präparates entspricht der Zusammensetzung



	Gefunden	Berechnet
H ₂ SO ₄	29.1	29.16 pCt.

Das Salz ist in heissem Wasser viel leichter löslich als Benzidinsulfat und in kaltem Wasser schwerer löslich als *m*-Dinitrobenzidinsulfat, so dass es durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht von etwaigen Beimengungen an Benzidin und *m*-Dinitrobenzidin befreit werden kann.

Löst man reines schwefelsaures *m*-Mononitrobenzidin in heissem Wasser auf und giebt überschüssiges Ammoniak zur Lösung, so fällt

die Nitrobase gewöhnlich zunächst ölig aus, erstarrt aber bald zu einer rothen, krystallinischen Masse. Hat man zum Lösen des Salzes sehr viel Wasser angewendet, so bleibt beim Zusatz von Ammoniak zur heissen Lösung diese zunächst klar und beim langsamen Erkalten erscheint die Nitrobase in langen, rothen, der Chromsäure in Farbe und Oberflächenglanz ähnlichen Nadeln. Dieselben besitzen den Schmelzpunkt 143° und die der Formel $C_{12}H_{11}N_3O_2$ entsprechende Zusammensetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_2$
H	5.2	4.8 pCt.
C	63.0	62.9 »
N	18.7	18.3 »

In der Nuance sowohl, wie auch in der Affinität zur Baumwollfaser stehen die daraus gewonnenen Azofarbstoffe in der Mitte zwischen den Benzidin- und den *m*-Dinitrobenzidinfarbstoffen.

m-Diamidobenzidin.

Krystallisirtes *m*-Dinitrobenzidin' wurde in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen wurde ein fast weisses, salzsaures Salz gewonnen. Das Salz wurde nochmals in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, stark eingedampft und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten fiel das salzsaure *m*-Diamidobenzidin als weisses, krystallinisches Pulver aus. Die Salzsäurebestimmung hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4, 4HCl$
HCl	40.45	40.55 pCt.

Giesst man seine warme, wässrige Lösung in überschüssiges, starkes Ammoniak und lässt kurze Zeit stehen, so krystallisirt die Base in benzidinähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 165° unvollständig aus. Lässt man länger stehen, so tritt Dunkelfärbung der Lösung und harzige Ausscheidung ein, so dass diese Art der Reinigung mit grossem Verlust verknüpft ist.

Das Diamidobenzidin charakterisirt sich durch das Ausbleiben einer Reaction mit Orthodiketonen und dadurch, dass es mit salpetriger Säure sowie mit Diazochloriden braune Farbstoffe liefert (Vesuin- und Chrysoidinreaction) als eine *m*-Verbindung. Die Salze, auch das schwefelsaure Salz, sind in Wasser unschwer löslich.

Die Base gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$
H	6.8	6.5 pCt.
C	66.98	67.3 »

m-Monoamidobenzidin.

m-Mononitrobenzidin wurde wie die Dinitroverbindung reducirt und auch hier wurde ein weisses, krystallinisches, salzsaures Salz erhalten, das den berechneten Salzsäuregehalt besass.

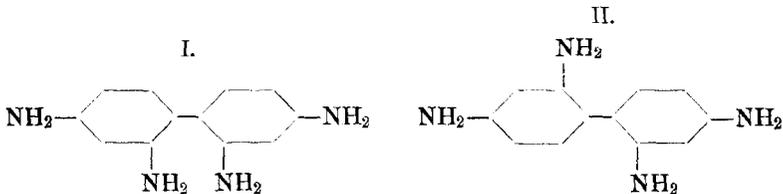
	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₃ N ₃ , 3 H Cl
HCl	35.4	35.5 pCt.

Durch Einrühren der warmen wässrigen Lösung des Salzes in starke Ammoniakflüssigkeit wurde eine Lösung der Base erhalten, die bei der freiwilligen Verflüchtigung des Ammoniaks lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 134° ausschied. Das Amidoprodukt charakterisirt sich gleichfalls durch die Vesuvium- und Chrysoidinreaction als *m*-Verbindung.

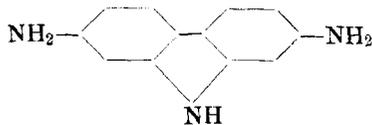
Was die Constitution der beschriebenen Körper anbelangt, so ist die des Monoamidobenzidins sicher diese:



Für das Diamidobenzidin aber kommen folgende zwei Formelbilder in Betracht:



Wäre Formel I die richtige, so würde man durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck Ammoniakabspaltung und die Entstehung eines Diamidocarbazols,



zu erwarten haben.

Da dahin zielende Versuche bisher ohne Erfolg waren, so gebe ich vorläufig Formel II den Vorzug.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.