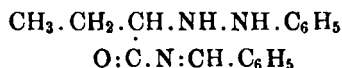


in rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 123°, welcher das substituirte Säureamid



darstellt.

0.2814 g Sbst.: 0.7451 g CO₂, 0.1785 g H₂O. — 0.2591 g Sbst.: 0.6896 g CO₂, 0.1667 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 22.1 ccm N (22°, 720 mm).

C₁₇H₁₉ON₃. Ber. C 72.60, H 6.76, N 14.99.

Gef. » 72.22, 72.59, » 7.05, 7.15, » 15.10.

Nicht leichter gewinnt man diesen Körper durch Behandeln des Nitriles des Propylidenphenylhydrazons vom Schmp. 42° mit Benzaldehyd und alkoholischem Kali. Löst man dagegen das eben genannte Nitril in Alkohol und setzt 1 Mol. Benzaldehyd ohne weiteres Condensationsmittel zu, so scheiden sich innerhalb 24 Stunden von selbst prachtvolle, wasserhelle, rhombische Krystalle des oben genannten Amides vom Schmp. 123° ab. Die Ausbeute ist sehr gut.

Da sich also die Richtigkeit der obigen Vermuthung bestätigte, beabsichtigt der Eine von uns Beiden, nachdem Hr. Senf durch inzwischen erfolgte Anstellung an der weiteren Mitarbeiterschaft verhindert ist, die Grenzen dieser Anlagerungsreaction bei Nitrilen von Hydrazonen zu ermitteln, sowie auch entsprechende Versuche mit denen der Anilverbindungen und bei einfacheren Nitrilen anzustellen.

595. Paul Cohn: Ueber *o, o*-Dichlorbenzidin.

(Eingegangen am 26. November.)

Das Benzidin hat als Muttersubstanz des ersten substantiven Baumwollfarbstoffes (des Congo-Roth) besondere technische Bedeutung erlangt. Von den möglichen symmetrischen Chlorderivaten des Benzidins ist die *m*-Chlordiamidodiphenylbase (Schmp. 163°) durch Laubenheimer¹⁾ und Schultz²⁾ bereits bekannt.

Ueber das Orthoderivat findet sich ausser in der Patentliteratur keinerlei Angabe vor. Dagegen ist in dem D. R.-P. 94410³⁾, sowie im Zusatz-Patente 97101 ein Dichlorbenzidin beschrieben, das auch von verschiedenen Firmen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen benutzt wurde. Zu nennen wäre hier das Toluylenroth (1896)⁴⁾ der Firma C. Oehler in Offenbach, durch Kuppeln von Dichlorbenzidin mit 2 Molekülen 2-Naphtylamin-3.6-di-

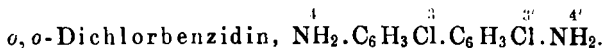
¹⁾ Diese Berichte 8, 1623.

²⁾ Diese Berichte 17, 464.

³⁾ P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 4, 73.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1900, 904.

sulfosäure. Die Firma Levinstein Ltd. in Manchester hat ebenfalls das Dichlorbenzidin mit verschiedenen Componenten in den Handel gebracht; mit Amido-*R*-Salz als Dianolbrillantroth X (10 B), mit Bröuner-Säure (2-Naphtylamin-6-sulfosäure als Dianolbrillantroth 6 B und mit Naphtionsäure als Dianolbrillantroth 12 B.



Zur Darstellung dieses Dichlorbenzidins schlagen die Patentnehmer den Weg über das bereits von Strakosch¹⁾ beschriebene Diacetbenzidin (Schmp. 315⁰) ein, welches sich jedoch in bedeutend besserer Ausbente nach Pawlewski²⁾ durch Einwirkung von Thiacetsäure auf Benzidin erhalten lässt. Das Diacetbenzidin wurde dann weiter in schwefelsaurer Lösung mittels unterchlorigsaurem Natrium chlorirt, aus dem chlorirten Diacetbenzidin erhält man durch Verseifung mit concentrirter Salzsäure die freie Base. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, hellbraunen Nadeln und zeigte einen constanten Schmelzpunkt von 132—133⁰.

0.1595 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₁₂H₁₀Cl₂N₂. Ber. C 56.98, H 3.95.

Gef. » 56.76, » 4.07.

Falls man annimmt, dass das Chlor bei der Einwirkung auf Diacetbenzidin in beide Kerne symmetrisch eingreift, musste dieser Körper wegen seiner Verschiedenheit von dem bekannten *m, m*-Derivat als ein Di-ortho-Derivat anzusehen und aus *o*-Nitrochlorbenzol darstellbar sein. Es gelingt nun auch thatsächlich, durch Reduction von *o*-Nitrochlorbenzol³⁾ und darauf folgende Umlagerung mit concentrirten Säuren dieselbe Dichlordiphenylbase zu erhalten. Es wurde dabei folgendermaassen verfahren: 20 g *o*-Nitrochlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Zinkstaub und Natronlauge behandelt. Beim fortgesetzten Eintragen des Zinkstaubes beginnt sich in Folge der lebhaften Reaction die Masse bald von selbst zu erwärmen und von dem sich bildenden Azokörper roth zu färben. Die Wärmeentwicklung ist dabei anfangs eine sehr starke, und man muss durch andauernd kräftiges Schütteln für eine gründliche Durchmischung, sowie durch erstmalige Kühlung und späteres Erhitzen der Substanz für einen geregelten Gang der Reaction Sorge tragen. Nach 1½ Stunden ist die Reduction unter Bildung des kaum gefärbten Hydrazokörpers beendet. Man filtrirt heiss vom Zinkat, das zweckmässig noch einmal mit Alkohol ausge-

¹⁾ Diese Berichte 5, 236.

²⁾ Diese Berichte 31, 662.

³⁾ Der chemischen Fabrik Griesheim bei Frankfurt bin ich für die liebenswürdige Ueberlassung eines grösseren Quantums reinen *o*-Nitrochlorbenzols (Schmp. 32⁰) zu besonderem Danke verpflichtet.

kocht wird, ab, dampft ein und behandelt in der Siedehitze mit concentrirter Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz, welches durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser rein erhalten wird. Zur Darstellung des Dichlorbenzidins fällt man die Lösung des Hydrochlorates in der Wärme mit Ammoniak und krystallisirt aus Alkohol um. Die so gewonnene Diphenylbase stimmt ebenso wie das entsprechende Dibenzoylproduct in seinen Eigenschaften, Schmelzpunkt u. s. w. mit dem nach den Angaben des citirten Patentes dargestellten Dichlorbenzidin vollkommen überein und wäre dadurch der Beweis für die Constitution des letzteren Körpers erbracht.

Chlorhydrat, $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 \cdot 2HCl$.

Aus dem technischen Producte, welches von der Firma Levinstein Ltd. in Manchester bezogen wurde, erhält man durch Lösen in schwach angesäuertem, heissem Wasser, sowie Fällen der filtrirten Lösung mit concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat der Base in Form gelblich-weisser Nadelchen. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man aus Alkohol um. Mit Bromwasser giebt das Salz einen grünen Niederschlag, ebenso entsteht mit Kaliumbichromat eine Grünfärbung. Dieselbe Farbenreaction zeigt sich mit Eisenchlorid und Chlorkalk, doch schlägt die Grünfärbung hier sehr rasch in Braun oder Dunkelroth um. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Mit Alkali fällt die freie Base vom Schmelzpunkt $132 - 133^{\circ}$ aus.

0.1000 g Sbst. (nach Carius): 0.1700 g AgCl.

$C_{12}H_{10}Cl_2N_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 43.56. Gef. Cl 42.99.

Das daraus durch Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung in der Kälte dargestellte Platindoppelsalz fällt als ein gelber Niederschlag aus, der weder erwärmt noch in der Wärme gefällt oder getrocknet werden darf, da er sich hierbei sofort unter grüner Färbung zersetzt. In Folge der leichten Oxydirbarkeit musste von einer Analyse abgesehen werden. In Lösung, am Besten in schwach verdünnter Salzsäure, ist der Körper längere Zeit haltbar. Das Sulfat scheidet sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der chlorirten Diphenylbase leicht ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt bildet das Salz hellbraune Krystalle, welche analog dem Benzidinsulfat in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Dasselbe charakteristische Verhalten zeigten das Nitrat und Oxalat.

Dibenzoyl-dichlorbenzidin, $C_{12}H_6Cl_2(NH.CO.C_6H_5)_2$.

Zur weiteren Identificirung der nach den Angaben des citirten Patentes erhältlichen Benzidinbase mit der aus *o*-Nitrochlorbenzol gewonnenen wurden die entsprechenden Benzoylproducte dargestellt.

Aus Xylol krystallisirt, erwiesen sich dieselben unter dem Mikroskop als identisch: prächtige, weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln von gleichem Schmelzpunkte (265°).

0.1227 g Subst.: 0.3019 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

C₂₆H₁₈Cl₂O₂N₂. Ber. C 67.67, H 3.90.

Gef. » 67.13, » 3.79.

Tetrazofarbstoff durch Kuppeln von *o,o*-Dichlorbenzidin mit Naphthionsäure.

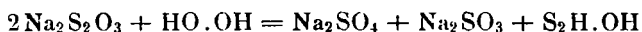
5 g Dichlorbenzidin wurden mit der berechneten Menge Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung diazotirt und mit der äquivalenten Menge naphthionsauren Natriums bei Gegenwart von krystallisirtem Natriumacetat gekuppelt. Der entstehende rothe Farbstoff färbt auf Baumwolle in bläustichigen, rothen Tönen an. Die Färbung wird selbst von verdünnter Essigsäure nicht verändert, während der entsprechende Benzidinfarbstoff (Congoroth) bekanntlich durch Essigsäure sofort blau gefärbt wird. Die sauren Eigenschaften des orthoständigen Chlors zeigen sich auch insofern in den Eigenschaften des entsprechenden Farbstoffes, als dieser nur in schwach saurem Bade gut zieht, während die meisten Benzidinfarbstoffe aus Soda gefärbt werden müssen.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

596. A. Nabl: Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Dezember.)

Bezugnehmend auf meine »Vorläufige Mittheilung: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Thiosulfate«, bemerke ich, dass die von mir vermuthete Gleichung:



nicht dem thatsächlichen Befunde entspricht. Diese Annahme wurde auf Grund von Titrationsen gemacht, die das Molekulargewicht des fraglichen Körpers als 80 angaben. Wie ich jetzt feststellte, verläuft die Reaction, vorausgesetzt, dass das entstehende Alkali neutralisirt wird, fast quantitativ nach: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HO.OH} = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaOH}$. Neutralisirt man nicht, so wirkt die Natronlauge, wie bekannt zersetzend, auf das Natriumtetrathionat zurück, wobei in diesem Falle durch das Wasserstoffsperoxyd, neben Natriumthiosulfat und Natriumsulfid, noch Natriumsulfat entsteht.

Diese beiden Reactionen, die nicht genau aus einander gehalten wurden, und über deren quantitativen Verlauf ich in einer ausführlicheren Mittheilung berichten werde, führten zu der irrigen Ansicht,