

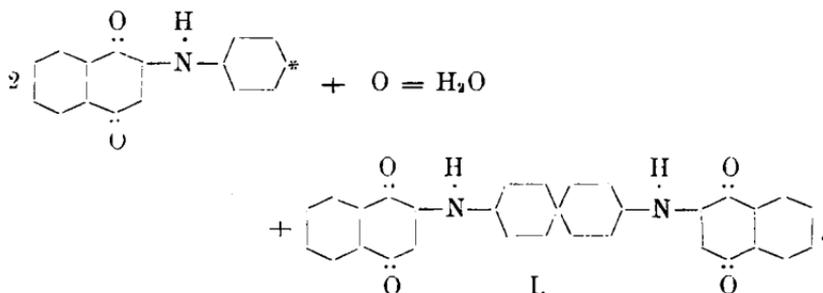
arten, wie Lithium-, Kaliumlicht usw., verwenden, um die Intensität zu steigern. Mit der näheren Untersuchung der entsprechenden Spektralerscheinungen bin ich beschäftigt.

Bei der Herstellung der Modelle hat mich der Universitätsmechaniker G. Hildebrandt, Leipzig, unterstützt. Die Apparate sind durch D. R.-G.-M. 475718 und 475722 geschützt und von der Firma Paul Altmann, Luisenstr. 47, Berlin, zu beziehen.

326. Kurt Brass: Über die Oxydation von Anilido-chinonen zu Benzidin-Derivaten.

(Eingegangen am 2. August 1912.)

Pummerer und Brass berichteten seinerzeit über Küpenfarbstoffe aus α -Naphthochinon¹⁾. Damals wurde durch Kondensation mit *p*-Phenylendiamin ein Bis- α -naphthochinonyl-*p*-phenylendiamin mit substantiven Eigenschaften erhalten, aus Benzidin jedoch entstand selbst bei Überschuß von α -Naphthochinon immer nur das Mononaphthochinonyl-benzidin, dessen Leukoverbindung überraschenderweise auch schon deutlich substantiv Eigenschaften zeigt. Das *N,N'*-Bis- α -naphthochinonyl-2-benzidin (Formel I), dessen Aufbau an den Kongofarbstoff erinnert und welches auch als Küpenfarbstoff Interesse erweckt, konnte ich jetzt erhalten, indem ich vom 2-Anilido- α -naphthochinon ausging und zwei Moleküle desselben auf oxydativem Weg vereinigte:



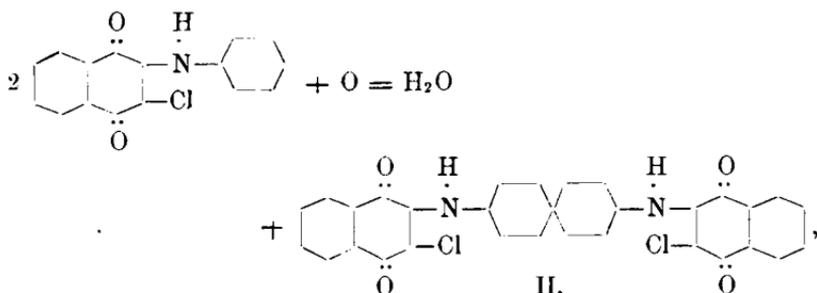
Versetzt man die safraninrote Lösung von 2-Anilido- α -naphthochinon in konzentrierter Schwefelsäure mit etwas Mangansuperoxyd, so tritt sofort bei gewöhnlicher Temperatur ein Farbumschlag ein, die Lösung wird violett; gießt man sie auf Eis, so scheidet sich der neue Farbstoff in dunkelbraunen Flocken ab.

¹⁾ B. 44, 1647 [1911].

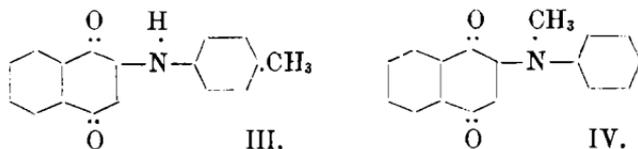
Dieses Oxydationsverfahren ist in der Azoreihe längst bekannt und im D. R.-P. 84893 vom Jahre 1895 (Bad. Anilin- und Sodafabrik) enthalten¹⁾. Dort wird die Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe durch Oxydation je zweier Moleküle der entsprechenden einfachen Azofarbstoffe beschrieben. Die

Konstitution des Oxydationsproduktes

eines derartigen sekundären Amins läßt sich in Anlehnung an Kadieras Untersuchung über die Oxydation von Diphenylamin²⁾ beurteilen. Wenn Diphenylamin bei dimolekularer Oxydation in Diphenylbenzidin übergeführt wird, so darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß bei der Oxydation von Naphthochinonyl-phenylamin (oder 2-Anilido- α -naphthochinon) in der oben angedeuteten Weise ebenfalls zwei Moleküle zu dem entsprechenden Benzidin — dem *N,N'*-Bis- α -naphthochinonyl-benzidin — vereinigt werden. Daß diese Annahme zutrifft, beweist übrigens auch die Aufspaltung dieses letzteren Körpers mittels schmelzendem Kali, denn sie führt zu Spaltungsprodukten, unter denen sich Benzidin mit den üblichen Reaktionen nachweisen läßt. Endlich seien noch zwei Tatsachen erwähnt, welche für die Richtigkeit der aufgestellten Formel sprechen. Ich konnte nämlich aus 2-Anilido 3-chlor- α -naphthochinon in analoger Weise das *N,N'*-Bis-3-chlor- α -naphthochinonyl-2-benzidin (Formel II):



erhalten, womit erwiesen ist, daß die oxydative Verkettung der vorliegenden Anilide keinesfalls in 3-Stellung des Naphthochinon-Kerns stattfindet. Dagegen war es nicht möglich, 2-*p*-Toluidino- α -naphthochinon (Formel III), der gleichen Oxydation zu unterwerfen, was seiner-



¹⁾ Friedl. IV, 846—855.

²⁾ B. 38, 3575 [1905].

seits wieder zeigt, daß der Oxydationsangriff in *para*-Stellung zum Stickstoff erfolgt und nicht vor sich gehen kann, wenn diese Stelle besetzt ist.

Was nun den Mechanismus des Oxydationsvorgangs anbelangt, so bleibt die Frage offen, ob eine direkte Vereinigung zum betreffenden Benzidin eintritt, oder ob auch hier, so wie es Wieland und Gambarjan bei der Oxydation des Diphenylamins annehmen¹⁾, intermediär ein tetraaryliertes Hydrazin gebildet wird und letzteres sich dann in das Benzidin umlagert. Für die erste Annahme spricht meine Beobachtung, daß *N*-Methyl-2-anilido- α -naphthochinon (Formel IV) sich in derselben Weise oxydieren läßt.

In tinktorieller Beziehung haben die Bis- α -naphthochinonyl-benzidine die Erwartungen erfüllt, welche man zufolge ihrer Konstitution und im Vergleich mit den schon erwähnten, früher beschriebenen Küpenfarbstoffen der Naphthochinonreihe an sie stellen durfte.

Ich habe auch andere Anilido-chinone nach dem hier beschriebenen Verfahren zu Benzidinabkömmlingen oxydieren können, worüber ich später berichten werde. Diese kurze Mitteilung hat hauptsächlich den Zweck, mir die ungestörte Weiterbearbeitung der von mir gefundenen Oxydationsreaktion zu sichern, besonders im Hinblick auf die kürzlich erschienene Patentanmeldung C 20925 IV/22b, in der eine analoge, von mir auch schon beobachtete Oxydation von Anilido-anthrachinonen beschrieben wird.

Experimentelles.

N,N'-Bis-3-chlor- α -naphthochinonyl-2-benzidin²⁾ (II).

5 g 2-Anilido-3-chlor- α -naphthochinon³⁾ werden in 70 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In einem mit einem Rührer versehenen Kölbchen trägt man nun allmählich 3 g Braunstein (80-proz.) im Verlaufe von 1½ Stunden in diese Lösung ein, wobei man das Kölbchen vorteilhafterweise durch eine Eis-Kochsalz-Mischung (-8°) kühlt. Die ursprünglich rhodaminrote Farbe der Lösung weicht einer rotvioletten Farbe. Nachdem aller Braunstein eingetragen ist, rührt man noch einige Zeit und gießt dann auf Eis, dem etwas Natriumbisulfit zugesetzt ist. In rötlichbraunen Flocken scheidet sich das

¹⁾ B. 39, 1499 [1906].

²⁾ Ich muß vorläufig von der Beschreibung des *N,N'*-Bis- α -naphthochinonyl-benzidins absehen, da es mir bis jetzt nicht gelang, dieses in analysenreiner Form zu erhalten.

³⁾ Knapp-Schultz, A. 210, 189.

Oxydationsprodukt ab. Vor dem Absaugen empfiehlt es sich, auf dem Wasserbad zu erwärmen, damit sich der Niederschlag besser filtrieren läßt. Auf dem Filter wäscht man zur möglichsten Entfernung der Säure gut nach und trocknet auf Ton.

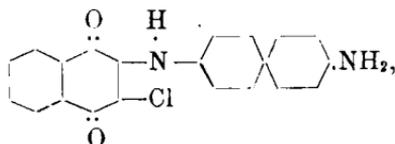
Große Schwierigkeit bereitete die Gewinnung eines Analysenpräparats aus dem Rohprodukt. Das einzige, hier in Betracht kommende Lösungsmittel ist Nitrobenzol. Aus der intensiv rot gefärbten Nitrobenzol-Lösung kristallisiert die Verbindung als dunkelbraunes Krystallpulver aus. Unter dem Mikroskop zeigen sich granatrote, teils abgeschrägte, teils zweifach zugespitzte (spindelförmige) Prismen und Nadeln. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 325°.

Dreimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol führte zur Analysesubstanz.

0.1063 g Sbst.: 0.2633 g CO₂, 0.0331 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 5.3 ccm N (21°, 720 mm).

C₃₂H₁₈O₄N₂Cl₂. Ber. C 67.96, H 3.18, N 4.94.
Gef. » 67.55, » 3.48, » 4.74.

Der Körper ist unlöslich in Alkohol und Äther, spurenweise löslich in heißem Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv blauvioletter Farbe (2-Anilido-3-chlor- α -naphthochinon löst sich mit rhodaminroter Farbe). Aus der goldgelben Hydrosulfit-Küpe erhält man auf Baumwolle eine rotviolette, sehr waschechte Färbung, welche auch durch konzentrierte Salzsäure nicht verändert wird. Im Vergleich mit 2-Benzidino-3-chlor- α -naphthochinon¹⁾,



bedeutet diese Färbung eine Klärung der Nuance von violett nach rot und eine bedeutende Verbesserung der Waschechtheit. Die Aufspaltung des Körpers gelang beim Verschmelzen mit Ätzkali; bei 200° wurden 0.5 g Substanz mit 5 g Kali eine halbe Stunde erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit viel Wasser aufgenommen, die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird mit kochendem Wasser behandelt. Diese wäßrige Lösung gab auf Zusatz von Kaliumbichromat oder gelbem Blutlaugensalz die für das Benzidin charakteristischen blauen Niederschläge.

¹⁾ Erhalten durch Kondensation von 2,3-Dichlor- α -naphthochinon mit Benzidin in Eisessiglösung.

Der Bad. Anilin- und Sodafabrik spreche ich für die bereitwillige Überlassung verschiedener Ausgangsmaterialien meinen besten Dank aus.

Die Arbeit wurde im Chemisch-technischen Laboratorium (Prof. Dr. G. Schultz) der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

327. Hans Pringsheim und Alfred Langhans: Über krystallisierte Polysaccharide aus Stärke.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1912.)

Schon im Jahre 1903 war es Franz Schardinger¹⁾ gelungen, durch thermophile Bakterien krystallisierte Produkte aus Stärke zu erhalten. Inzwischen hat derselbe Forscher einen aus Stärke Aceton bildenden Rottebacillus entdeckt²⁾, der nach seinen Angaben³⁾ zum Abbau der Stärke und zur Darstellung krystallisierter Abbauprodukte aus ihr ganz besonders geeignet ist. Schardinger gewinnt die von ihm »krystallisierte Dextrine« genannten Substanzen auf folgende Weise: Zuerst wird ein 5% Stärke enthaltender Kleister hergestellt. Dieser wird dann mit Kartoffelkeilen, auf denen sich der *Bacillus macerans* genannte Mikroorganismus während einiger Tage entwickelt hat, beimpft. Bei einer Temperatur von 48° findet eine Verflüssigung der Stärke statt, wobei anfangs Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach etwa einer Woche wird durch einen Heißwassertrichter filtriert, mit Natronlauge neutralisiert und auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Für die Abscheidung der krystallisierten Stärke-Abbauprodukte hat Schardinger drei Verfahren angegeben. Am besten kommt man zum Ziele, wenn man die eingedampfte Flüssigkeit mit Äther sättigt und im Eisschrank bei 5° aufbewahrt. Es fällt dann ein schwimmsandähnlicher Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Nach Verjagen des Äthers wird mit Chloroform gesättigt und wieder bei 5° aufbewahrt. Die sich hierbei bildende sandige Fällung wird ebenfalls abgesaugt und zusammen mit der Ätherfällung verarbeitet.

¹⁾ F. Schardinger, Zeitschr. f. d. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **6**, 874 (1903).

²⁾ F. Schardinger, Wiener klinische Wochenschrift **1904**, Nr. 8; Zentralbl. f. Bakteriologie und Parasitenkunde II. Abt., **14**, 772 [1905]; **19**, 161 [1907].

³⁾ F. Schardinger, Zentralbl. f. Bakteriologie und Parasitenkunde II. Abt., **22**, 98 [1909]; **29**, 188 [1911].