

Zur Kenntniss der Dinitrobenzidine.

Von Dr. Ernst v. **Bandrowski**.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Juli 1887.)

In meiner Mittheilung¹ „über die Einwirkung zwei basischer organischer Säuren auf Hydrazobenzol“ habe ich zuletzt erwähnt, dass das Dinitrodiphtalylparabenzidin beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in seine Componenten, das ist Phtalsäure und Dinitrobenzidin gespalten wird. Diesen Process habe ich nun näher untersucht und dabei meine Vermuthung thatsächlich bestätigt gefunden.

Je 5 Grm. des Dinitrodiphtalylparabenzidins wurden mit etwa 30 bis 50 Grm. Schwefelsäure in einem Kölbchen bis 130° durch etwa 20 Minuten erwärmt. Längeres Erwärmen oder höhere Temperatur erwiesen sich als unzweckmässig, ja sogar auf die Ausbeute des Dinitrobenzidins ungünstig einwirkend. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt ins Wasser gegossen. Es schied sich ein dunkelroth gefärbter krystallinischer Niederschlag (*A*) ab, der abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde. Aus dem Filtrate wird durch im Überschusse angewandtes Ammoniak ein gelbrother Niederschlag (*B*), aus seiner jetzt alkalischen Mutterlauge nach dem Einengen und Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure ein hellgelber (*C*) gefällt.

Niederschlag *A* wurde aus Weingeist umkrystallisirt. Aus verdünnten Lösungen schieden sich prachtvoll federartig angesetzte halbkugelförmige Krystallaggregate, die aus fadenförmigen ziemlich langen Krystallen bestanden. Sie waren hochroth mit einem Stich ins Gelbe gefärbt, schmolzen constant bei 218 bis 221° und fingen Feuer unter schwacher Verpuffung beim Erhitzen im offenen Reagensrohr. Im warmen Weingeist waren

¹ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XVII, S. 1181.

dieselben ziemlich leicht löslich, schieden sich jedoch beim Erkalten in den oberwähnten, beinahe charakteristischen halbkugelförmigen Krystallaggregaten ab. Die Analyse ergab:

- I. 0.1738 Grm. Substanz gaben 0.3356 Grm CO_2 und 0.0624 Grm. H_2O .
 II. 0.2034 Grm. Substanz gaben 0.3934 Grm. CO_2 und 0.0754 Grm. H_2O .
 III. 0.1675 Grm. Substanz gaben 30 CC. Stickstoff bei $B = 736.8$
 $t = 22$.
 IV. 0.1635 Grm. Substanz gaben 29.5 CC. Stickstoff bei $B = 738$
 $t = 17.5$.

Erhalten		Formel des Dinitrobenzidins
I	II	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{NO}_2)_2$ verlangt
C = 52.66	52.74	C = 52.55
H = 3.98	4.11	H = 3.64
N = 19.49	20.20	N = 20.43

Niederschlag *A* bestand somit aus Dinitrobenzidin. Dasselbe löst sich in concentrirten Säuren, wird jedoch durch Wasser wieder gefällt. Mit Essigsäureanhydrid wird es leicht in das entsprechende Acetderivat umgewandelt. Dasselbe stellt einen gelben gut krystallinischen Körper vor, schmilzt bei über 300° und wird durch Ätzkali in das ursprüngliche Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221° übergeführt.

Niederschlag *B* wurde durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak (diese Operation wurde solange wiederholt, bis das durch Ammoniak gefällte Product in verdünnter Salzsäure restlos gelöst worden) in zwei Körper zerlegt. Der eine erwies sich als Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221° , der zweite dagegen als isomeres Dinitrobenzidin. Dasselbe bildete nach dem Umkrystallisiren aus 50% Weingeist kurze safrangelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 196 bis 197° , löste sich viel leichter in Weingeist und verdünnten Säuren, als sein bei 218 bis 221° schmelzendes Isomere.

Die Analyse ergab:

- I. 0.2267 Grm. Substanz gaben 0.4371 Grm. CO_2 und 0.0761 Grm. H_2O .

II. 0.1402 Grm. Substanz gaben 24.5 CC. Stickstoff bei $B = 744$
 $t = 16.5$.

Erhalten	Formel $C_{12}H_{10}N_2(NO_2)_2$ verlangt
C = 52.58	C = 52.55
H = 3.73	H = 3.64
N = 19.83	N = 20.43

Niederschlag *C* erwies sich als Phtalsäure. Dieselbe wurde nach einmaliger Sublimation in den prachtvollen Krystallen des Phtalsäureanhydrids vom Schmelzpunkte 127 erkannt.

Bis jetzt war nur das Dinitrobenzidin bekannt, welches Strakosch¹ zuerst aus Acetbenzidin erhalten und unlängst Brunner und Witt² als Ortodinitrobenzidin definiert haben. Der Weg, den Strakosch bei der Darstellung seiner Dinitrobenzidins befolgt hatte, ist principiell derselbe, welchen ich eingeschlagen habe; in beiden Fällen wurde doch ein Säurederivat desselben Benzidins nitriert und das nitrierte Product sei es mit Ätzlauge oder mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Auch erwähnt Strakosch eines Nebenproductes, welches obwohl von ihm nicht näher untersucht, mit aller Wahrscheinlichkeit ein isomeres Dinitrobenzidin gewesen war. Trotz dieser Parallelität differiren die erhaltenen Nitrobenzidine in ihren physikalischen Eigenschaften so weit wie möglich von einander. Strakosch³ beschreibt sein Dinitrobenzidin als mikrokrySTALLINISCHE, hellrothe über 300° schmelzende und bei höherer Temperatur sogar sublimirbare Substanz — wogegen dies Dinitrobenzidin, welches der Farbe nach noch am nächsten dem Ortonitrobenzidin zu stehen kommt — sehr gut und deutlich, sogar charakteristisch krySTALLISIRT, bei 218 bis 221° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung verpufft.

¹ Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. V, S. 237.

² Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. XX, S. 1023 u. f.

³ Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. V, S. 237.

Zur besseren Charakterisirung wurde dieses Dinitrobenzidin einerseits in das Acetderivat, anderseits unter Beachtung der von Brunner und Witt¹ angegebenen Vorsichtsmassregeln in das chlorwasserstoffsäure Tetramidodiphenyl umgewandelt.

Die Acetverbindung bildete kleine gelbe Krystalle, die über 300° schmolzen, in Weingeist ziemlich leicht löslich waren; die zuerst abgeschiedenen und sonach aus der eingeengten Mutterlauge erhaltenen Krystalle gaben nach Verseifung mit Ätzkali dasselbe Dinitrobenzidin vom Schmelzpunkte 218 bis 221°.

Das chlorwasserstoffsäure Tetraamidodiphenyl bildete schöne weisse Nadeln, die über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

I. 0.2372 Grm. Substanz gaben 0.3445 Grm. CO₂ und 0.1121 Grm. H₂O.

II. 0.1220 Grm. Substanz gaben 18.00 Cm. Stickstoff bei $B = 745$, $t = 18$.

Erhalten	Formel C ₁₂ H ₆ (NH ₂ .HCl) ₄ verlangt
C = 39.61	C = 40.06
H = 5.24	H = 5.00
N = 16.69	N = 15.60

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; diese Lösung bräunt sich schnell an der Luft, mit Platinchlorid, Ammoniak etc. Durch verdünnte Schwefelsäure wird nach einiger Zeit ein weisser aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag gefällt, der vom heissen Wasser gelöst, dabei auch zersetzt wird. Das Salz bezugte somit im Allgemeinen das Verhalten des chlorwasserstoffsäuren Tetramidodiphenyls von Brunner und Witt.

Nach diesen Versuchen erscheint es wahrscheinlich, dass das Strakosch'sche Dinitrobenzidin identisch ist mit dem bei 218 bis 221° schmelzenden Dinitrobenzidin — was jedoch erst durch directen Vergleich beider Präparate unumstösslich erwiesen werden soll.

² Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, Bd. XX, S. 1025.