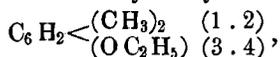


Diäthylorthoxylohydrochinon,



bildet weisse Blättchen, welche nach Anis riechen, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich sind, bei 68—69° schmelzen und mit den Wasserdämpfen destilliren.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden
C	74.22	74.13 pCt.
H	9.28	9.34 »

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Xylohydrochinonäther liessen sich cedriretartige Oxydationsproducte in keinem Falle gewinnen, ein Theil der Aether blieb unverändert, der andere wurde direct zu Xylochinon oxydirt. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Oxydationsmitteln werden sie vollständig in die Chinone übergeführt.

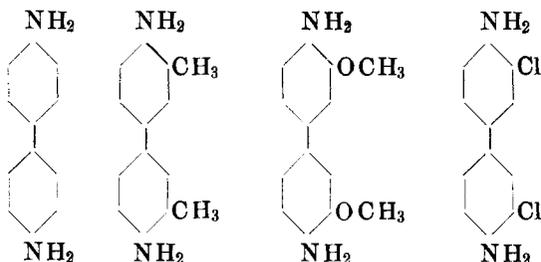
Von allen Derivaten der Hydrochinonäther liefern demnach nur die Methylhomologen, die Hydrotoluchinonäther, Cedrirete.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

540. E. Noelting und Paul Werner: Zur Kenntniss der Diphenylbasen.

(Eingegangen am 11. November.)

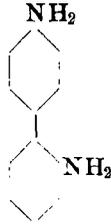
Es ist eine bekannte Thatsache, dass nur die Diparadiamido-derivate von Diphenyl, Benzidin, *o*-Tolidin, Orthodianisidin, Orthodichlorbenzidin u. s. w.



durch Diazotirung und Copulirung Farbstoffe liefern, welche Baum-

1) G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers 2. Aufl., Bd. II, S. 257.

wolle direct anfärben, während dieses bei dem unsymmetrischen Diphenylin



nicht der Fall ist. Andere dem Diphenylin analog constituirte Derivate sind bis jetzt, unseres Wissens, in dieser Richtung nicht untersucht worden. Um die Allgemeinheit der Regel zu prüfen, haben wir eine Anzahl Versuche angestellt, deren Resultate wir im Folgenden zusammenstellen.

Ditolylin. (Isomeres Tolidin.)

Das Diphenylin bildet sich bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol neben dem Benzidin; in ähnlicher Weise erhält man aus Orthohydrazotoluol, , neben dem Or-

thotolidin, eine isomere Base.

Ein Theil Orthohydrazotoluol wird in 4 Thl. erwärmte concentrirte Salzsäure nach und nach eingetragen; man erhitzt schliesslich zum Sieden und lässt sodann erkalten, wobei sich eine reichliche Krystallisation ausscheidet, die hauptsächlich aus salzsaurem Tolidin nebst etwas regenerirtem Azotoluol besteht. Durch Concentriren der Mutterlaugen erhält man weitere Krystallisationen derselben Base. Die letzten Mutterlaugen geben, diazofirt und mit α -Naphthol- α -sulfosäure copulirt, nicht mehr das direct ziehende Azoblau, sondern ein Violettroth, welches für angebeizte Baumwolle nur noch wenig Affinität zeigt. Diese Mutterlaugen enthalten die neue Base, neben Orthotoluidin. Man macht alkalisch, extrahirt mit Aether, destillirt den Aether ab und erhitzt auf 250°, um das Orthotoluidin zu vertreiben. Der Rückstand wird wieder mit Säure aufgenommen, von Zersetzungsproducten abfiltrirt, die Base wieder ausgefällt, mit Aether extrahirt und aus der getrockneten ätherischen Lösung das Chlorhydrat mittelst gasförmiger Salzsäure ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter gasförmiger Salzsäure wieder ausgeschieden. Weisse Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in überschüssiger Salzsäure wenig löslich sind.

Die Analyse ergab:

Ber. für	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)HCl$	Gefunden
	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)HCl$	
N	9.83	10.05 pCt.

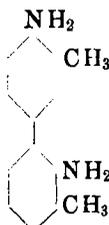
Die Titrirung mit Nitrit zeigte, dass zwei diazotirbare Amidogruppen vorhanden sind.

Die freie Base wird durch Alkalien in Form weisser Flocken ausgefällt, die sich leicht oxydiren; sie wurde nicht näher untersucht. Das Sulfat ist ebenfalls sehr leicht löslich.

Eine Lösung des salzsauren *o*-Tolidins nimmt mit einem Tropfen Bromwasser eine intensive rein blaue Färbung an, die in Grün übergeht, das salzsaure Ditolylin giebt unter den gleichen Bedingungen ein schwächeres schmutziges Grün, welches in Violetthroth umschlägt.

Diese Reaction erlaubt die Trennung des Tolidins vom Ditolylin zu verfolgen.

Die aus dem Ditolylin erhaltenen Farbstoffe zeigen für die Baumwollenfaser keine Affinität nach. Der Analogie mit dem Diphenylin wird man dem Ditolylin die Constitutionsformel



zuschreiben dürfen.

Brom und Joddiphenylin.

Parabromazobenzol ist neben seinen beiden Isomeren von Janowsky und Erb¹⁾ beim directen Bromiren von Azobenzol erhalten worden. Wir stellten dasselbe aus Amidoazobenzol nach der Sandmeyer'schen Methode dar.

47 g salzsaures Amidobenzol wurden in 1 Liter Wasser dem 65 g Schwefelsäure von 66° zugesetzt waren, suspendirt, und mit 15 g Natriumnitrit versetzt. Die Diazolösung wurde sodann in eine siedende Kupferbromürlösung einfließen gelassen, die aus 25 g Kupfersulfat, 160 ccm Wasser, 40 g Kupferspähen, 72 g Bromkalium und 22 g Schwefelsäure dargestellt war. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, welches nach dem Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man bräunlich-gelbe Nadeln, die bei 82° schmelzen und mit dem von Janowsky und Erb erhaltenen Producte identisch sind.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2156 und XX, 357.

Ber. für $C_{12}H_9N_2Br$		Gefunden
C	55.17	55.34 pCt.
H	3.45	3.75 »
Br	30.65	30.40 »

Janowsky und Erb stellten das Bromdiphenylin (welches sie Brombenzidin nennen) durch Einwirkung von Säure auf das Bromhydrazobenzol dar, wir erhielten es durch Behandeln des Azoderivates in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge von Zinnchlorür.

Parajodazobenzol erhält man leicht, indem man diazotirtes Amidoazobenzol in eine warme Lösung von überschüssigem Jodkalium gießt, bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt und das ausgeschiedene Product aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, krytallisirt. Gelblich braune Nadeln vom Schmelzpunkt 105° ; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Ber. für $C_{12}H_9JN_2$		Gefunden
C	46.75	46.94 pCt.
H	2.92	3.10 »
J	41.23	40.97 »

Die Hydrazoverbindung, durch Reduction in alkoholisch ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet weisse Nadeln, die bei $105-106^{\circ}$ schmelzen. (Berechnet: Stickstoff 9.03 pCt.; gefunden 9.22 pCt.)

Das Joddiphenylin wurde durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Azoverbindung mit Zinnchlorür erhalten. Das salzsaure Salz bildet, wie das Bromdiphenylinchlorhydrat, weisse Nadeln, die in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind.

Das Brom- und Joddiphenylin liefern Azofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle fast nicht anfärben.

Umlagerung des Metadijodazobenzols.

Trägt man das von Gabriel¹⁾ beschriebene Metadijodhydrazobenzol in heisse concentrirte Salzsäure ein, so scheidet sich Jod aus, und man erhält neben einem Niederschlage, der Schmieren und Jodazobenzol enthält, eine Lösung, aus der sich reichlich Benzidin isoliren lässt. Ein dijodirtes Benzidin, dessen Bildung wir erwartet hatten, fanden wir nicht.

Umlagerung der Azobenzolparasulfosäure.

Behandelt man Azobenzolsulfosäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich, nach Griess²⁾, eine Benzidinsulfosäure, die in ammoniakalischer Lösung beständig ist. Setzt

¹⁾ Gabriel, Diese Berichte IX, 1410.

²⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 154, 213.

man zu dieser Lösung Salzsäure, so fällt ein gelblich-weisser Niederschlag aus, der sich aber nicht mehr in Ammoniak löst, sondern von demselben in Benzidin und Schwefelsäure zersetzt wird. Schultz¹⁾ vermuthet, dass die Griess'sche Benzidinsulfosäure wohl Hydrazobenzolsulfosäure gewesen sei und hebt hervor, dass hier die Umlagerung einer Hydrazoverbindung durch Ammoniak bewirkt wird, während sie sonst nur durch Säuren zu Wege kommt.

Bei Wiederholung der Versuche fanden wir, dass in der That die ammoniakalische Lösung die Hydrazobenzolsulfosäure enthält, man kann sie nämlich leicht wieder mit Ferricyankalium zu Azobenzolsulfosäure oxydiren. Das von Griess analysirte Baryumsalz, durch Zusatz von Chlorbaryum zu der ammoniakalischen Lösung erhalten, ist also das Salz der Hydrazobenzolsulfosäure. Der weisse Niederschlag, den man mit Salzsäure erhält und den Griess für Benzidinsulfosäure hielt, ist nichts anderes als schwefelsaures Benzidin. Beim Infreisetzen der Hydrazobenzolsulfosäure tritt also gleichzeitig Abspaltung der Sulfogruppe und Umlagerung ein. Alle diese Reactionen verlaufen absolut quantitativ.

Wir haben beiläufig versucht, ob Parazobenzolcarbonsäure sich ähnlich verhält; dies ist nicht der Fall. Bei der Behandlung der ammoniakalischen Lösung der Hydrazoverbindung mit Säuren erhält man kein Benzidin; das entstandene Product, wohl Diphenylincarbonsäure, haben wir nicht näher untersucht²⁾.

Diphenylbasen aus Oxyazoverbindungen.

Oxyazobenzol wird durch Schwefelammonium oder Zinnchlorür in Anilin und Paramidophenol gespalten, während der Aether des Oxyazobenzols, $C_6H_5N=N.C_6H_4OC_2H_5$, eine Hydrazoverbindung liefert, welche sich mit Säuren in eine Aethoxydiphenylbase umlagert. Die Umlagerung kann auch direct bewirkt werden durch Behandlung des Aethers in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge Zinnchlorür und Säure. Die betreffenden Versuche sind von R. Bohn in einer 1883 der Universität Zürich vorgelegten Dissertation beschrieben, aber noch nicht anderweitig veröffentlicht worden. Wir

haben die Aethoxydiphenylbase,
$$\begin{array}{c} C_6H_3(OC_2H_5)NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array}$$
, nach Bohn's

Angaben dargestellt und gefunden, dass sie keine direct ziehenden

¹⁾ Schultz, Ann. Chem. Pharm. 207, 313.

²⁾ Das zur Darstellung der Azobenzolcarbonsäure nöthige Cyanazobenzol stellten wir, nach Heumann und Mentha aus Amidoazobenzol dar. Wir fanden den Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol höher, bei 120.5°, während Heumann und Mentha 101° angeben. Die Analyse ergab 20.11 pCt. Stickstoff; Theorie 20.29.

Farbstoffe liefert. Dass der Base eine dem Diphenylin analoge Constitution zukommt, ist höchst wahrscheinlich. Bei der Umlagerung von Azoverbindungen scheinen die Amidogruppen immer nur in Ortho oder Para zur Diphenylverbindung treten zu können; Azomesitylen z. B., in welchem die Ortho- und Parastellen besetzt sind, lässt sich überhaupt nicht in eine Diphenylbase überführen. (Schultz.)

Wie das Oxyazobenzol verhalten sich andere Azoderivate des Phenols und des Orthokresols, von denen wir die folgenden untersucht haben.

a) Derivate des Phenols.

Orthotolyl-azo-phenol, $C_6H_4(CH_3)_2N_1=N_1.C_6H_4(OH)_4$.

Wird in bekannter Weise durch Einwirkung von Diazoorthotolylchlorid auf eine alkalische Lösung von Phenol dargestellt. Man filtrirt von etwas der in Alkali schwer löslichen Disazoverbindung ab, fällt mit Säure und lässt vor dem Abfiltriren einige Zeit stehen, wodurch der Niederschlag krystallinisch wird. Das Orthotolylazophenol krystallisirt nicht besonders gut aus Alkohol, sehr gut aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn und zwar je nach der Concentration in dunkelrothen, zugespitzten Tafeln oder orangegelben Blättchen, Schmelzpunkt 102—103°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien, schwierig in Wasser und in Ligroïn.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	73.59	73.26 pCt.
H	5.66	5.81 »
N	13.20	13.00 »

Neben der Azoverbindung bildet sich stets eine gewisse Menge der Disazoverbindung.

Orthotolyl-disazo-phenol, $[C_6H_4(CH_3)_2N_2]_2C_6H_3(OH)$.

Dasselbe erhält man fast ausschliesslich bei Anwendung von zwei Molekülen Diazoverbindung. Der Niederschlag wird zunächst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser, endlich mit kaltem Alkohol gewaschen, um die Monazoverbindung zu eliminiren, und endlich aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt. Feine braune Nadeln, schwer löslich in Alkohol und in verdünntem Alkali, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und in alkoholischem Natron. Nach wiederholtem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt, der anfänglich um 130° lag, bis auf 146°.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O$	Gefunden
C	72.73	72.49 pCt.
H	6.67	6.79 »
N	11.67	11.89 »

Orthotolyl-azo-phenetol, $C_6H_4(CH_3)^2\overset{1}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4(OC_2H_5)^4$.

Man löst ein Molekül Orthotolyl-azo-phenol in absolutem Alkohol, fügt eine Lösung von einem Molekül Natriumäthylat und 1,2 Moleküle Bromäthyl hinzu, erhitzt 3—4 Stunden unter Rückfluss, destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit verdünntem Alkali und Wasser und krystallisirt ihn schliesslich aus Alkohol um. Orangefarbene Blättchen, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; Schmelzpunkt 53° .

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C 75.00	74.70 pCt.
H 6.67	6.79 »
N 11.67	11.89 »

Die Umlagerung in die Diphenylbase geschieht am besten in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür. Die aus derselben erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle nicht, oder jedenfalls nur sehr schwach an.

Paratolyl-azo-phenetol, $C_6H_4(CH_3)^4\overset{1}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4(OC_2H_5)^4$.

In der gleichen Weise wie die isomere Orthoverbindung dargestellt; bildet aus Alkohol krystallisirt, grosse goldgelbe Blätter, welche bei $121-122^\circ$ schmelzen, in Wasser und Alkalien unlöslich, in kaltem Alkohol mässig, in siedendem Alkohol, Chloroform u. s. w. leicht löslich sind.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C 75.00	74.89 pCt.
H 6.77	6.86 »
N 11.66	11.86 »

Paratolyldiazophenetol, $C_6H_4(CH_3)^4-\overset{1}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4(OC_2H_5)^4$.

wird durch Reduction des Phenetols in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, in Form weisser Nadeln, welche sich an der Luft, besonders, wenn sie noch feucht sind, oder in Lösung, sehr leicht wieder zu der Azoverbindung oxydiren. Es ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$	Gefunden
C 74.38	74.20 pCt.
H 6.44	7.01 »
N 11.57	11.67 »

Durch Säuren lässt es sich nicht in eine Diphenylbase umlagern, sondern spaltet sich glatt in Azoverbindung und Monamine, jedenfalls Toluidin und Amidophenetol, das wir aber nicht näher charakterisirt haben. Nur das Toluidin wurde in reinem Zustande isolirt.

Auch mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung gelang uns die Umlagerung nicht.

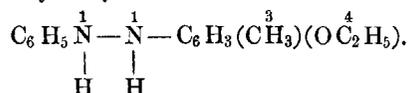
b) Derivate des Orthokresols.

Phenyl-azo-orthokresetol, $C_6H_5N = \overset{1}{N} - C_6H_3(C^3H_3)(OC_2^4H_5)$.

Wird in derselben Weise wie die oben erwähnten Phenoläther aus dem Phenyl-azo-orthokresol ¹⁾ dargestellt. Bildet aus Alkohol krystallisirt, je nach der Concentration, feine orangene Nadeln, oder dicke dunklere Prismen vom Schmelzpunkt 59°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Aether.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C 75.00	75.02 pCt.
H 6.67	6.78 »
N 11.67	11.96 »

Phenyl-hydrizo-orthokresetol,



Durch Reduction der Azoverbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung erhalten, bildet weisse Blättchen, die bei 76° schmelzen, in Wasser unlöslich, im kaltem Alkohol mässig, in heissem leicht löslich sind, und sich, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft leicht oxydiren.

Aus der Hydrazoverbindung mit Salzsäure, oder besser aus der Azoverbindung mit Zinnchlorür, erhält man das Chlorhydrat der Diphenylbase, welche keine direct ziehenden Azofarbstoffe liefert.

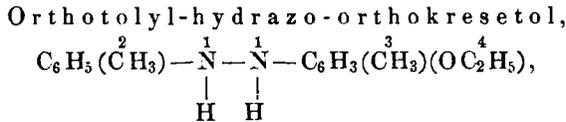
Orthotolyl-azo-orthokresol, $C_6H_4(C^2H_3)\overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3(C^3H_3)OH$.

Bildet aus Alkohol krystallisirt schöne rothe Prismen vom Schmelzpunkt 132°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden
C 74.33	74.18 pCt.
H 6.19	6.25 »
N 12.39	12.68 »

¹⁾ Nöiting und Kohn, diese Berichte XVII, 363.

Den Aethyläther konnten wir nur in Form eines rothen Oeles erhalten, welches nicht krystallisiren wollte, jedoch ist das



ein schöner weisser krystallinischer Körper, der bei 78° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, und sich besonders in feuchtem Zustande leicht oxydirt.

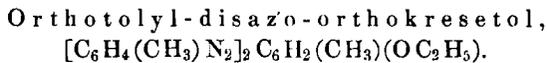
Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 10.94	11.17 pCt.

Die Hydrazoverbindung lässt sich durch Salzsäure schlecht umlagern, da sie sehr oxydirbar ist, jedoch erhält man die Diphenylbase leicht durch andauernde Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf eine mässig erwärmte alkoholische Lösung der Azoverbindung. Sie liefert keine direct ziehenden Azofarbstoffe.

Orthotolyl-disazo-orthokresol, $[\text{C}_6\text{H}_4(\overset{4}{\text{C}}\overset{6}{\text{H}}_3)\text{N}_2]_2\text{C}_6\text{H}_2(\overset{2}{\text{C}}\overset{1}{\text{H}}_3)\text{OH}$ bildet sich in geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung der Monazoverbindung, und fast ausschliesslich bei Anwendung von zwei Molekülen Diazochlorid. Die Reindarstellung geschieht wie oben beim Paratolyldisazophenol angegeben.

Lange, feine, braune Nadeln, Schmelzpunkt 148.5°, unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien in der Kälte, schwer löslich in kaltem Alkohol, wenig leichter in siedendem, reichlich in Benzol, Chloroform und alkoholischem Natron.

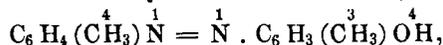
Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$	Gefunden
C 73.28	73.01 pCt.
H 5.81	5.92 »
N 16.26	16.09 »



Wird aus der Disazoverbindung mittelst Natriumäthylat und Bromäthyl in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Feine goldgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 102°, in Alkohol viel leichter als die ursprüngliche Verbindung löslich, in Wasser und Alkalien selbst in der Hitze unlöslich, in Aether, Benzol und Chloroform löslich.

Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C 74.19	74.06 pCt.
H 6.45	6.38 »
N 15.06	15.03 »

Paratolyl-azo-orthokresol,



in bekannter Weise dargestellt, bildete glänzende orangene Krystalle, Schmp. 163^o, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol Aether, Chloroform u. s. w.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O		Gefunden
C	74.33	74.01 pCt.
H	6.19	6.32 »
N	12.39	12.46 »

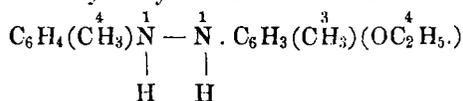
Paratolyl-azo-orthokresetol,



Orangegelbe Nadeln, Schmp. 73—74^o, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O		Gefunden
C	75.58	75.17 pCt.
H	7.09	7.14 »
N	11.02	11.34 »

Paratolyl-hydrazo-orthokresetol,



Weisse Nadeln, Schmp. 87^o, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, besonders in der Hitze, an der Luft leicht oxydirbar.

Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O		Gefunden
N	10.94	11.15 pCt.

Die Hydrazoverbindung lagert sich mit Salzsäure nicht in eine Diphenylbase um, sondern spaltet sich in Azoverbindung und Amine. Auch nach der Methode von Schultz, mit Zinnchlorür, gelang es nicht, eine Diphenylbase zu erhalten.

Paratolyl-disazo-orthokresol,



als Nebenproduct bei der Darstellung der Monazoverbindung, oder direct aus Orthokresol und zwei Molekülen Diazochlorid erhalten, bildet kleine prismatische, braune Krystalle, die bei 164.5^o schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol und in wässrigen Alkalien, leicht in alkoholischem Alkali.

Ber. für C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O		Gefunden
N	16.27	16.37 pCt.

Paratolyl-disazo-orthokresetol,
 $[C_6H_4(CH_3)N_2]_2 C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)$.

Gelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, Schmelzpunkt 107—108°, unlöslich in Wasser und in Alkalien, löslich in Alkohol, besonders in der Hitze, in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w.

Ber. für $C_{23}H_{24}N_4O$	Gefunden
C 74.19	50.79 pCt.
H 6.67	6.62 »
N 15.05	15.06 »

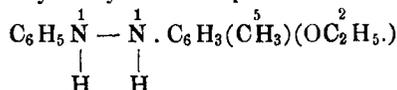
c) Derivate des Parakresols.

In den Azoverbindungen des Parakresols steht die Azogruppe in ortho zum Hydroxyl, in meta zum Methyl, die Parastelle ist frei; $C_6H_5N = \overset{1}{N} \cdot C_6H_3(\overset{5}{CH_3})(\overset{2}{OH})$; es war also zu erwarten, dass man aus den Aethern derselben durch Umlagerung wahre Benzidinbasen erhalten würde, was auch durch den Versuch bestätigt wurde. Die folgenden Untersuchungen wurden vor mehr als drei Jahren von dem Einen von uns zu technischen Zwecken begonnen; sie wurden aber unterbrochen, als die gleichen Reactionen von der Firma J. R. Geigy¹⁾ inzwischen patentirt wurden.

Phenyl-azo-parakresetol, $C_6H_5N = N \cdot C_6H_3(CH_3(OC_2H_5)_2)$, wird aus dem Phenyl-azo-parakresol²⁾ durch 6—8stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit Bromäthyl und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohols giesst man in verdünntes Alkali, wobei sich der Aether als bald erstarrendes Oel ausscheidet. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er prachtvolle, glänzende rothe Blätter mit stabl-blauem Reflex, die bei 48° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O$	Gefunden
C 75.00	75.23 pCt.
H 6.67	6.75 »
N 11.67	11.68 »

Phenyl-hydrazo-parakresetol,



Durch Reduction in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten und durch Umkrystallisiren aus ver-

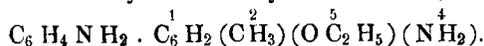
¹⁾ J. R. Geigy, D. P. 42006 vom 21. Mai 1887, diese Berichte XXI, Ref. 74.

²⁾ Nölting und Kohn, diese Berichte XVII, 351.

dünntem Alkohol gereinigt, bildet es feine weisse Nadeln, welche, besonders wenn trocken, relativ beständig sind. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol u. s. w.; Schmp. 105°.

Ber. für C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O		Gefunden
C	74.38	74.25 pCt
H	7.44	7.61 »
N	11.57	11.32 „

Methyläthoxybenzidin,



Trägt man die Hydrazoverbindung in mässig concentrirte Salzsäure ein, so löst sie sich, und nach einiger Zeit scheidet sich das Chlorhydrat krystallinisch aus. Auf diese Weise vermeidet man die Bildung von Zersetzungs- und gefärbten Nebenproducten, die sich stets bei Anwendung concentrirter Salzsäure oder höherer Temperatur bilden. Das Chlorhydrat wird aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt.

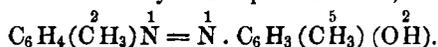
Man kann die Umlagerung auch mit kochender verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligen; das Sulfat, welches schwer löslich ist, scheidet sich beim Erkalten sofort ab.

Die Base wird aus den Salzen durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt. Feine weisse Nadeln, Schmelzpunkt 107°, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroin.

Ber. für C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O		Gefunden
C	74.38	74.20 pCt.
H	7.44	7.29 »
N	11.57	11.71 »

Diazotirt und copulirt liefert sie Farbstoffe, welche auf ungebeizter Baumwolle direct ziehen, wenn auch weniger leicht als die entsprechenden Benzidin-Derivate. Auch die Nuance wird durch die in Ortho zur Diphenylbindung stehende Methylgruppe beeinflusst, z. B. bei der Combination mit α -Naphthol- α -Sulfosäure, wird sie nach violett hingezogen.

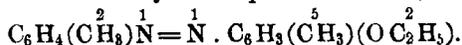
Orthotolyl-azo-parakresol,



Wird der Anilinverbindung entsprechend dargestellt und bildet schön rothe Nadeln mit blauem Reflex, welche bei 98° schmelzen. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien, löslich in Alkohol, Chloroform u. s. w.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O		Gefunden
C	74.33	74.43 pCt.
H	6.19	6.48 »
N	12.38	12.38 »

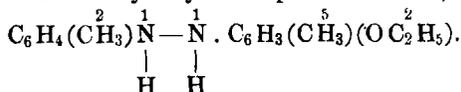
Orthotolyl-azo-parakresetol,



Wird in genau der gleichen Weise wie die Anilinverbindung dargestellt und gereinigt. Schöne rothe Prismen mit bläulichem Reflex, Schmelzpunkt 82—83°, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

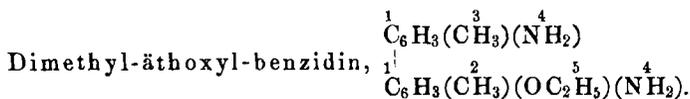
	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	75.59	75.78	—	»
H	7.09	7.35	—	»
N	11.02	11.24	11.09	»

Orthotolyl-hydrazoparakresetol,



Durch Behandeln der Azoverbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Ziemlich beständige, weisse Blättchen, Schmelzpunkt 138°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	75.00	75.19 pCt.
H	7.81	7.96 »



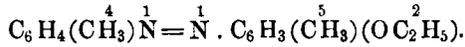
Die Umlagerung der Hydrazoverbindung wurde mittelst heisser verdünnter Schwefelsäure bewirkt. Es wird etwas Azoverbindung regenerirt, von welcher man abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat krystallinisch ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Base feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 75°. Man kann sie auch, und zwar am Besten, durch Behandeln der Azoverbindung mit saurem Zinnchlorür (Ausbeute 90 pCt.) oder mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure im Rohr bei circa 140° erhalten.

In Wasser ist sie schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	75.00	74.79 pCt.
H	7.81	7.90 »
N	10.93	11.07 »

Wie die niedrigere Homologe liefert sie direct ziehende Baumwollenfarbstoffe.

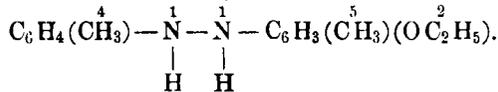
Paratolyl-azo-parakresetol,



Aus der Azoverbindung in der schon oft beschriebenen Weise dargestellt, und aus Alkohol krystallisirt, bildet es prachtvollere rothe Nadeln, Schmelzpunkt 171°, wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, sowie in Aether und Benzol.

Ber. für C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O	Gefunden
C 75.59	75.23 pCt.
H 7.09	6.74 »
N 11.02	11.37 »

Paratolylhydrazokresetol,



Durch Reduction der Azoverbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Weisse, verhältnissmässig beständige Nadeln, Schmp. 153°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Diese Hydrazoverbindung, sowie auch die zwei vorherigen, kann man ebenfalls durch Reduction der Azoverbindungen mit Alkali und Zinkstaub erhalten.

Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O	Gefunden
N 10.94	11.14 pCt.

Bei der Umlagerung der Hydrazoverbindung mit Salzsäure, die ziemlich glatt verläuft, erhält man eine Base, die nicht mehr dem Benzidin, sondern dem Diphenylin analog ist, denn in der Azoverbindung ist ja eine Parastellung besetzt. Dementsprechend färben auch die daraus dargestellten Azofarbstoffe Baumwolle nur sehr schwach an.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

o-Hydrazotoluol liefert bei der Umlagerung mit Säuren eine dem Diphenylin analoge Base, das Ditolylin.

Azobenzolparasulfosäure und Dimetajodazobenzol gehen bei der Ueberführung in Hydrazoverbindungen und Umlagerung unter Abspaltung von Schwefelsäure resp. Jod in Benzidin über.

Parabrom-, Parajodazobenzol, die Aether des Phenyl- und Orthotolylazophenols, des Phenyl- und Orthotolylazoorthokresols, des Paratolylazoparakresols, in welchen eine Parastellung gegenüber der Azogruppe besetzt, die andere frei ist, lagern sich in Diphenylbasen um, welche dem Diphenylin analog sind und keine direct ziehenden Azofarbstoffe liefern.

Die Aether der Oxyazoverbindungen, in denen die beiden Parastellen gegenüber der Azogruppe besetzt sind, Paratolylazophenol, Paratolylazoorthokresol lassen sich nicht in Diphenylbasen umlagern.

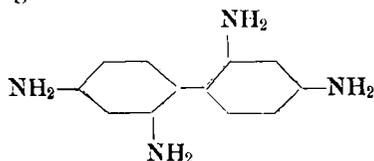
Die Aether des Phenyl- und Orthotolylazoparakresols, in welchen die beiden Parastellen gegenüber der Azogruppe frei sind, lagern sich in dem Benzidin analog constituirte Basen um; die aus denselben darstellbaren Azofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle direct an.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

541. Ernst Täuber: Synthese eines Diamidocarbazols aus Benzidin.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor einiger Zeit¹⁾ beschrieb ich ein *m*-Diamidobenzidin, welches ich durch Nitrirung von Benzidin in concentrirter Schwefelsäure und Reduction des dabei erhaltenen *m*-Dinitrobenzidins dargestellt hatte. Ich erwähnte dabei auch, dass Versuche, die Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure in ein Diamidocarbazol umzuwandeln, bis dahin ohne Erfolg gewesen waren. Deshalb wurde die Formel des *m*-Diamidobenzidins so geschrieben:



Dieses Formelbild zeigt die inneren Amidogruppen möglichst weit von einander entfernt und erklärt es, dass eine neue Ringschliessung unter Ammoniakabsplattung nicht leicht bewirkt werden kann, da vorher eine Drehung der beiden Phenylkerne gegen einander um die gemeinsame Bindungsaxe erforderlich wäre. Im Einklange damit steht nun auch die Beobachtung, dass die Reaction bei energischerer Einwirkung von Salzsäure in der That stattfindet.

Es entsteht hierbei glatt ein neues Diamidocarbazol, welches besonders bezüglich der daraus darstellbaren Tetrazofarbstoffe ein Interesse bietet. Ich komme hierauf später zurück.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 797.