

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

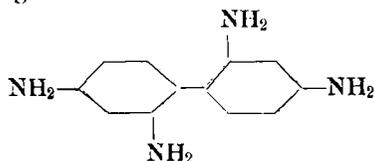
Die Aether des Phenyl- und Orthotolylazoparakresols, in welchen die beiden Parastellen gegenüber der Azogruppe frei sind, lagern sich in dem Benzidin analog constituirte Basen um; die aus denselben darstellbaren Azofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle direct an.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

#### 541. Ernst Täuber: Synthese eines Diamidocarbazols aus Benzidin.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> 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 Ammoniakabspaltung 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 797.

Die Darstellung des Diamidocarbazols geschieht, wie durch eine Reihe von Versuchen ermittelt wurde, am besten in der Weise, dass man salzsaures *m*-Diamidobenzidin mit der 6fachen Menge 18procentiger Salzsäure 10 Stunden auf 180—190° im Rohr erhitzt. Der etwas dunkel gefärbte Rohrinhalt wird zur Trockne eingedampft, die wässrige Lösung des Rückstandes durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und heiss mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Diamidocarbazol in farblosen, schönen Nadelchen aus, wenn die Lösung des salzsauren Salzes nur 1—2procentig war, bei stärkerer Concentration fällt das Sulfat sofort als krystallinischer Niederschlag, da es selbst in kochendem Wasser fast unlöslich ist. Aus 10 g salzsaurem *m*-Diamidobenzidin wurden 7 g reines schwefelsaures Diamidocarbazol erhalten, d. h. etwa 87 pCt. der Theorie.

Der Schwefelsäuregehalt des bei 110—120° getrockneten Salzes entspricht der Zusammensetzung:  $C_{12}H_{11}N_3, H_2SO_4$ .

	Gefunden	Berechnet
$H_2SO_4$	33.45	33.22 pCt.

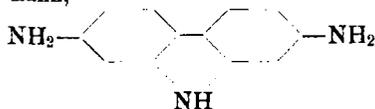
Die aus dem salzsauren Salze dargestellte, in Wasser sehr schwer lösliche Base wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, silberglänzenden, flachen Nadeln erhalten. Die Base besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern schwärzt sich beim Erhitzen von 200° an und nimmt dann allmählich eine theerige Beschaffenheit an.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H	5.7	5.6 pCt.
C	72.7	73.1 »
N	21.0	21.3 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird aus der Lösung durch Salzsäure krystallinisch abgeschieden.

Das Diamidocarbazol, wiewohl es als ein substituirtes Benzidin betrachtet werden kann,

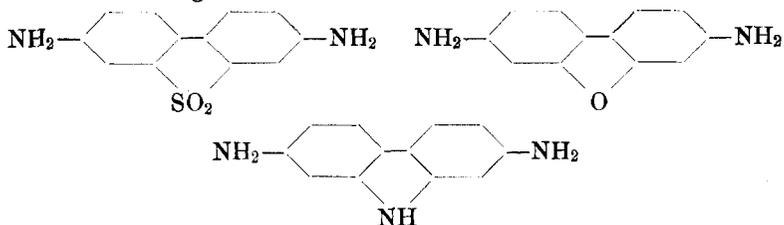


liefert nun Tetrazofarbstoffe, die ungebeizte Baumwolle kräftig färben, in ähnlichen Tönen wie die Benzidinfarbstoffe. Es ist dies eine neue Ausnahme zu der von mir in meiner vorigen Abhandlung »über einige neue Diphenylabkömmlinge«<sup>1)</sup> erwähnten Regel, dass substituierende Gruppen in *m*-Stellung zu den Amidogruppen des Benzidins die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 794 ff.

Affinität der daraus darstellbaren Tetrazofarbstoffe zur ungebeizten Pflanzenfaser schwächen resp. aufheben.

Wenn wir die bis jetzt bekannten Ausnahmen zusammenstellen, (Benzidinsulfon, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidocarbazol) und ihre Formelbilder vergleichen:



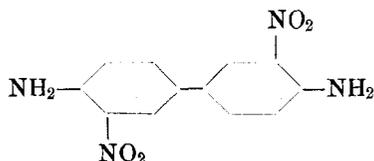
so beobachten wir, dass in allen Fällen die *m*-substituierenden Gruppen eine neue Ringschliessung bewirkt haben. Ich will aus dieser Tatsache heute noch keine Schlüsse ziehen, halte sie aber für die Aufklärung des Vorganges beim Färben mit substantiven Baumwollfarbstoffen für nicht unwichtig.

Erwähnt sei noch, dass ein Diamidocarbazol von der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Nitriren von Carbazol mit Salpetersäure in Eisessig und Reduction der dabei erhaltenen Dinitroverbindung dargestellt worden ist<sup>1)</sup>. Es erwies sich durch directen Vergleich als verschieden von dem oben beschriebenen.

Zum Schluss sei mir eine Bemerkung zur Nomenclatur substituierter Benzidine gestattet. Während man bei den Toluidinen substituierende Atome und Radicale auf die Methylgruppe bezieht, war es bisher üblich, beim Benzidin ihre Stellung zur Amidogruppe zu bezeichnen; während man also unter Orthonitroparatoluidin die Verbindung



versteht, bezeichnet man mit Orthodinitrobenzidin den Körper

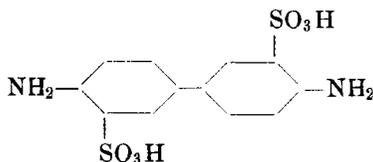


Erst in neuerer Zeit ist von dieser Regel abgewichen worden. In einer Abhandlung von P. Griess und C. Duisberg »über Benzidin- und Benzidinsulfondisulfosäure<sup>2)</sup> sowie in allen bez. Patent-

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 46438.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2459 ff.

anmeldungen der »Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.« sind die Benzidinabkömmlinge mit substituierenden Gruppen in der Orthostellung zu den Amidogruppen als Metaderivate bezeichnet, also die Verbindung



als Benzidin-*m*-disulfosäure.

Mag eine solche Bezeichnungsweise immerhin gerechtfertigt sein durch die Analogie mit den entsprechenden Toluidinderivaten, so kann es doch nur Verwirrung hervorrufen, wenn die herkömmliche Nomenclatur einfach verlassen und, ohne besonders darauf aufmerksam zu machen, eine neue befolgt wird. Zudem hat die ältere Bezeichnung den Vorzug grösserer Durchsichtigkeit. Die Namen *o*- und *m*-Diamidobenzidin deuten schon die Aehnlichkeit der bez. Verbindungen mit *o*- resp. *m*-Phenylendiamin an und auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich wohl vorläufig an der alten Nomenclatur festzuhalten, die auch in der 2. Auflage von Beilstein's Handbuch beibehalten ist.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

**542. G. Kraemer, A. Spilker und P. Eberhardt: Ueber die Styrolverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe und ihr Uebergang in Anthracen und methyilirte Anthracene.**

(Eingegangen am 15. November.)

2. Theil.

Für die in dem vorigen Heft dieser Berichte schon cursorisch erwähnten Versuche diente das aus synthetisch gewonnener Zimmtsäure hergestellte Styrol, da die Abscheidung des Styrols aus dem Rohxylol selbst eine zu umständliche und zeitraubende war.

Zum Erhalt des Styrols verfahren wir wie folgt:

Je 1 kg rohe Zimmtsäure wurde mit schwacher Flamme und so langsam, dass etwa 4—5 Stunden zu jeder Operation nöthig waren, aus einer 4 L fassenden Kupferblase unter Anwendung eines gut wirkenden Kühlers abdestillirt. Man erhielt ca. 360 gr Rohstyrol, das