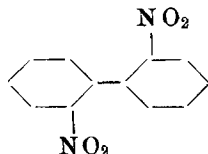


36. Ernst Täuber: *o*-Dinitro- und *o*-Diamidodiphenyl und Synthese des Carbazols aus dem letzteren.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Bisher finden sich in der chemischen Literatur 3 Dinitrodiphenyle beschrieben, nämlich *p*-Dinitrodiphenyl und *o*-*p*-Dinitrodiphenyl von Fittig ¹⁾ und *m*-Dinitrodiphenyl von Brunner und Witt ²⁾. Ich bin heute in der Lage, ein neues hinzuzufügen, das ich aus dem von mir vor einiger Zeit ³⁾ beschriebenen *m*-Dinitrobenzidin-*o*-dinitrodiphenyl



erhalten habe. Dieses neue Dinitrodiphenyl liefert bei der Reduction ein Diamidodiphenyl, das ebenfalls noch nicht bekannt ist und daher wiederum die Reihe der Diamidodiphenyle vervollständigt. Es bietet dadurch ein besonderes Interesse, dass es beim Erhitzen mit Mineralsäuren in fast quantitativer Ausbeute Carbazol liefert. Ich habe somit einen Weg gefunden um vom Benzidin zum Carbazol zu gelangen.

o-Dinitrodiphenyl.

Die Eliminirung der Amidgruppen aus dem *m*-Dinitrobenzidin gelingt recht gut, wenn man auf folgende Weise operirt:

Reines *m*-Dinitrobenzidin wird mit wenig absolutem Alkohol und überschüssiger alkoholischer Salzsäure fein verrieben, sodass keine Klümpchen mehr vorhanden sind. Dann giebt man ungefähr die 15fache Menge des Dinitrobenzidins an absolutem Alkohol hinzu und erwärmt das Gemisch im Kolben auf dem Wasserbade. Erst in der Wärme findet die Salzbildung statt. In die mit Eiswasser gekühlte Mischung leitet man sodann unter Umschütteln einen langsamen Strom von überschüssigem Aethylnitrit. Man lässt nun noch kurze Zeit in der Kälte, dann in gelinder Wärme unter zeitweiligem Schütteln stehen und zerlegt endlich die so erhaltene Tetrazoverbindung, indem man sie in kleinen Portionen in einen auf dem Wasserbad befindlichen Kolben schüttet. Unter heftigem Schäumen bei jedesmaligem Zusatz geht in kurzer Zeit Alles in Lösung. Die bräunlichgelbe Lösung kocht man mit Thierkohle, filtrirt, dampft das Filtrat auf etwa $\frac{1}{4}$ seines Volumens ein und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 276 ff.

²⁾ Diese Berichte XX, 1028.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 795.

Beim Erkalten erhält man eine gelbe krystallinische Ausscheidung von *o*-Dinitrodiphenyl. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in strohgelben Nadeln vom Schmp. 124°. Auch aus starker Essigsäure und aus Benzol-Ligroin kann man sie schön krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schwärzt sie sich und verpufft dann.

In Wasser ist das *o*-Dinitrodiphenyl fast unlöslich, in Petroläther äusserst schwer löslich, leichter in kaltem Alkohol und in Aether, besonders leicht in heissem Alkohol, in Benzol und in siedendem Eisessig.

Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_4$
H	3.5	3.3 pCt.
C	58.7	59.0 »

o-Diamidodiphenyl.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol lässt sich aus dem *o*-Dinitrodiphenyl leicht die entsprechende Amidoverbindung gewinnen. Das auf bekannte Weise isolirte salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure etwas schwerer löslich, seine wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak das neue Diamidodiphenyl als ein rasch erstarrendes Oel. Aus wässrigem Alkohol wird die Base in farblosen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 81° erhalten. In kleinen Mengen rasch erhitzt, destillirt dieselbe bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Das schwefelsaure Salz ist im Gegensatz zu dem des Benzidins in Wasser, ja sogar in wässrigem Alkohol leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
N	6.8	6.52 pCt.
C	78.06	78.26 »

Von den vier bisher bekannten Diamidodiphenylen ist das obige bestimmt verschieden. Die drei, deren Constitution bekannt ist, nämlich das Benzidin, das Diphenylin von G. Schultz und das symmetrische *m*-Diamidodiphenyl von Brunner und Witt kommen nicht in Frage, das Isobenzidin von Bernthsen endlich hat einen um 44° höher (bei 125°) liegenden Schmelzpunkt als das *o*-Diamidodiphenyl, an Identität dieser beiden ist somit auch nicht zu denken.

Das *o*-Diamidodiphenyl lässt sich leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, und es war gewiss nicht uninteressant, die Eigenschaften der von diesem dritten symmetrischen Tetrazodiphenyl ableitbaren Azofarbstoffe kennen zu lernen.

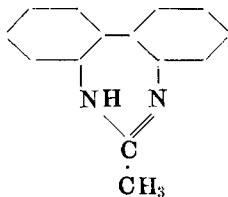
Das Verhalten der Benzidinazofarbstoffe zur Pflanzenfaser ist hinlänglich bekannt und braucht hier nicht nochmals beschrieben zu

werden. Das *m*-Diamidodiphenyl giebt nach Brunner und Witt¹⁾ Azofarbstoffe, die zwar ungebeizte Baumwolle waschecht färben, aber viel weniger energisch und kräftig als die isomeren Benzidinfarbstoffe. Wie verhalten sich nun die entsprechenden Orthoderivate, ähneln sie wieder mehr den Paraverbindungen oder ruft die weitere Annäherung der Azogruppen an die Bindungsstelle der beiden Phenylkerne eine weitere Schwächung der Affinität zur Pflanzenfaser hervor? Das letztere tritt ein. Die Orthotetrazoverbindungen färben ungebeizte Baumwolle nur wenig an und lassen sich leicht fast vollständig wieder herauswaschen. Die Nuancen der drei Hauptrepräsentanten sind folgende: Der Naphtionsäurefarbstoff ist gelbroth, der Salicylsäurefarbstoff grünlich gelb und der α -Naphtholsulfosäurefarbstoff rein roth.

Kocht man die wässrige Lösung des *o*-Tetrazodiphenylchlorids, so entsteht ein mit Wasserdämpfen etwas flüchtiges Oel, das in Alkali unlöslich ist. Vermuthlich stellt dasselbe das von Graebe²⁾ beschriebene Diphenylenoxyd in unreinem Zustande dar, das aus dem zunächst gebildeten *o*-Diphenol durch Wasserabspaltung entstanden sein dürfte.

Diese Annahme findet eine Stütze in dem D. P. 48709 (der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), wonach Benzidin-*m*-disulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien nicht Dioxybenzidin, wie zu erwarten war, sondern Diamidodiphenylenoxyd liefert.

Die Sonderstellung, welche das *o*-Diamidodiphenyl unter den Diaminen einnimmt, veranlasste mich die Einwirkung von Eisessig auf dasselbe zu studiren. Es war möglich, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich, dass dabei eine Anhydroverbindung entstände, entsprechend der Formel



Durch 20stündiges Kochen mit der achtfachen Menge Eisessig wurde eine Diacetylverbindung erhalten, die in Wasser wenig, schwer in Aether und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und in Eisessig löslich ist. Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 161°.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1029 f.

²⁾ Ann. Chem.-Pharm. 174, 190.

Analyse:

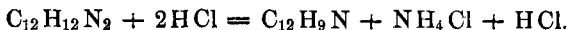
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
H	6.3	6.0 pCt.
C	71.9	71.65 »

Durch Kochen mit Salzsäure wurde *o*-Diamidodiphenyl daraus regenerirt.

Die Diacetylverbindung destillirt grösstentheils unzersetzt, jedoch tritt dabei unverkennbar der Geruch nach Essigsäure auf. Es ist also doch nicht ausgeschlossen, dass durch Erhitzen der Acetverbindung die gesuchte Anhydroverbindung noch zu erhalten ist. Ich muss diese Versuche aus Mangel an Material für später verschieben.

Synthese des Carbazols.

Wenn man *o*-Diamidodiphenyl mit der sechsfachen Menge 25 procentiger Schwefelsäure oder einer entsprechenden Quantität 15 procentiger Salzsäure im Rohr 15 Stunden auf 200° erhitzt, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute Carbazol, entsprechend der Gleichung:

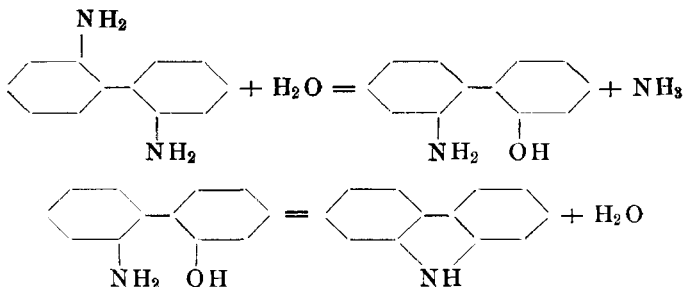


Dasselbe erfüllt als dunkle lockere Krystallmasse das Rohr. Durch Umkrystallisiren aus Toluol oder aus Alkohol wird es leicht in ganz reinem Zustande erhalten. Es ist so von gereinigtem Steinkohlentheercarbazol nicht zu unterscheiden. Der Schmelzpunkt beider liegt bei 238° , die Pikrinsäureverbindungen schmelzen übereinstimmend bei 185° und alle von dem Carbazol bekannten charakteristischen Reactionen giebt auch das hier erhaltene Product. Zum Ueberfluss wurde noch die Analyse ausgeführt

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9N$
H	5.45	5.4 pCt.
C	85.95	86.2 »

Die Carbazolbildung beginnt übrigens, wie die Versuche zeigten, schon bei 170° , findet dann aber nur äusserst langsam und unvollständig statt.

Die Reaction scheint mir am einfachsten durch folgende Formelbilder veranschaulicht zu werden:



Ich behaupte nicht etwa, dass das Bild, welches ich für das *o*-Diamidodiphenyl gebrauche, den wirklichen Lagerungsverhältnissen vollkommen entspricht, denn wir können nicht annehmen, dass die beiden Benzolkerne in ein und derselben Ebene liegen, indessen dürfte es der Wahrheit näher kommen als das andere, das die beiden Amidogruppen benachbart darstellt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

37. F. W. Semmler: VII. Ueber olefinische Bestandtheile ätherischer Oele.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Greifswald.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Ueber Geranial.

Um zur Feststellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Geranials, $C_{10}H_{16}O$ (= Geraniumaldehyd) eine grössere Menge dieses Körpers herzustellen, verfuhr ich nach der früher angegebenen Methode¹⁾; ich habe diesem Verfahren, welches ich bisher durch kein anderes ersetzen konnte, nur hinzuzufügen, dass während der Oxydation ein fortwährendes Umschütteln stattfinden muss.

Das Geranial bildet eine hellgelbe Flüssigkeit, welche durch Destillation im Vacuum farblos zu erhalten ist; der Geruch ist unzweifelhaft derjenige der Citronen und Apfelsinen. Der Siedepunkt lässt sich überaus schwer für gewöhnlichen Luftdruck feststellen, da stets eine geringe Zersetzung stattfindet; nach wiederholten Versuchen fand ich den Siedepunkt 224—228° bei 760 mm; bei 12 mm Druck siedet das Geranial unzersetzt bei 110—112°. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° 0.8972 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; optisch erweist es sich inactiv. —

Es war nun überaus interessant festzustellen, wie sich das Geranial in Bezug auf sein Lichtbrechungsvermögen verhalten würde, ob in ihm noch 2 Aethylenbindungen durch dasselbe nachzuweisen sind oder nicht. Auch hier haben die Versuche unzweifelhaft ergeben, dass 2 Aethylenbindungen vorhanden sind; ich fand für Natriumlicht das Molecularbrechungsvermögen, indem ich die Brühl'schen Werthe zu Grunde legte, 48,56; es berechnet sich für einen Körper $C_{10}H_{16}O$ der

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXIII, 2965.