

17. Ernst Täuber: Neue Synthese des aus Carbazol erhältlichen Diamidocarbazols und Constitution desselben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor mehreren Jahren liess sich die Bad. Anilin- und Soda-Fabrik ein Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol patentiren¹⁾. Das Verfahren besteht in der Nitrirung von Carbazol in Eisessig mit Salpetersäure und Reduction der dadurch gewonnenen Dinitroverbindung. Das so dargestellte Diamidocarbazol besitzt ein technisches Interesse, indem die daraus erhältliche Tetrazoverbindung mit Salicylsäure einen gelben Farbstoff erzeugt, welcher u. a. die Eigenschaft besitzt, Baumwolle ohne Beize zu färben und der als »Carbazolgelb« in den Handel kommt.

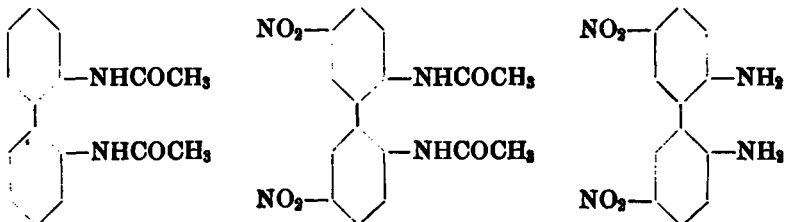
Ueber die Constitution des Diamidocarbazols liegen keine Angaben vor, doch neigte man wohl wegen der erwähnten Eigenschaft der davon abgeleiteten Tetrazofarbstoffe ungebeizte Baumwolle zu färben, zu der Ansicht hin, dass es dem Benzidin ähnlich constituirte sei, d. h. dass die beiden Amidgruppen die beiden Parastellen zur Diphenylbindung einnehmen.

Diese Vermuthung hat sich indessen nicht bestätigt, denn das Diamidocarbazol der eben bezeichneten Constitution wurde später²⁾ von mir aus Benzidin dargestellt und erwies sich als verschieden von demjenigen des D. R.-P. 46438.

Neuerdings ist mir auch eine Synthese des letzteren Diamidocarbazols gelungen, die über seine Constitution sicheren Aufschluss giebt.

Ich habe nämlich die Acetverbindung des Di-*o*-amidodiphenyls³⁾ nitriert, die so gewonnene Nitracetverbindung verseift und dabei ein Di-*p*-nitranilin erhalten, das durch Reduction in Di-Paraphenyldiamin und durch Erhitzen des letzteren mit Salzsäure in ein Diamidocarbazol übergeführt wurde. Dieses erwies sich in allen Eigenschaften mit demjenigen des genannten Patentes als identisch.

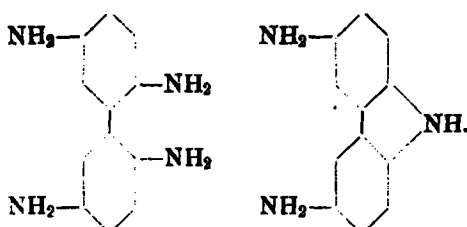
Am anschaulichsten dürfte die neue Synthese dieses Carbazolderivats durch folgende Formelbilder wiedergegeben werden:



¹⁾ D. R.-P. 46438 vom 23. August 1888.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3266 ff.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 199.



Di-*m*-nitro-di-*o*-amidodiphenyl.

Die Acetylierung des Di-*o*-amidodiphenyls wurde früher¹⁾ bereits beschrieben. Heute sei nur erwähnt, dass man zur Darstellung der Acetylverbindung sehr reines Diamidodiphenyl verwenden muss, und dass es sich empfiehlt dem Eisessig etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Essigsäureanhydrid zuzufügen. Verföhrt man auf diese Weise, so erhält man die Acetverbindung beim Eingiessen in Wasser sogleich als ziemlich rein weisse krystallinische Masse, während man im anderen Falle häufig grosse Mühe hat, die Verbindung zum Krystallisiren zu bringen.

Die getrocknete Acetverbindung wird in der 5fachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung aufgelöst und die Lösung bei etwa 10° unter gutem Umröhren mit der für 2 Mol. berechneten Menge fein gepulverten Kalisalpers versetzt. Wenn das Thermometer keine Reactionswärme mehr anzeigt, giesst man die Lösung in Wasser, wodurch die Nitracetverbindung als gelblich-weisse Masse abgeschieden wird. Man übersättigt sodann mit Kalilauge und erwärmt auf dem Wasserbade.

Dabei geht die Nitracetamidverbindung in die Nitroamidoverbindung über, die sich als gelbbraunes Pulver am Boden des Gefässes absetzt. Man reinigt dieselbe, indem man sie in etwa 20procentiger heisser Salzsäure auflöst und durch Wasser wieder abscheidet. Dann krystallisirt man sie aus einem Gemenge von Phenol und Alkohol um. Man erhält sie dabei in kleinen goldgelben Prismen mit violettem Flächenschimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 285° , aber schon wenig über 250° färbt sich die Verbindung dunkler und nimmt von 280° an eine theerartige Beschaffenheit an.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$
H	3.83	3.64 pCt.
C	52.83	52.56 »

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 199.

Die Verbindung ist in Aether, Benzol, Toluol und Ligoïn unlöslich, in Wasser und Chloroform nur spurenweis und auch in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich ist sie dagegen in siedendem Phenol. Ihre Basicität ist, wie sich erwarten liess und wie schon angedeutet wurde, eine sehr geringe. Die Constitution ergibt sich mit Sicherheit aus derjenigen seines Reductionsproductes.

Di-Paraphenyldiamin.

Reducirt man obige Nitrobase mit Zinn und Salzsäure, so gewinnt man das Di-Paraphenyldiamin. Man erhält zunächst das leicht lösliche salzsaure Salz, aus dessen wässriger Lösung die Base durch starke Kalilauge krystallinisch gefällt wird. Durch Ammoniak oder verdünnte Kalilauge wird sie dagegen nicht abgeschieden, da sie in Wasser sehr leicht löslich ist. Man krystallisirt sie am besten aus siedendem Toluol um, wobei man sie in farblosen zu Büscheln vereinigten Nadelchen vom Schmp. 168° erhält.

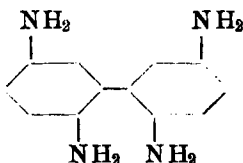
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$
N	26.25	26.17 pCt.

Ausser in Wasser ist die Base auch in Alkohol leicht löslich, ferner löst sie sich reichlich in Chloroform, schwer in siedendem Benzol und Toluol sowie in Aether, in kaltem Benzol und Toluol und namentlich in Ligoïn ist sie fast unlöslich.

Die Constitution der Base geht aus ihrem Verhalten unzweideutig hervor. Mit Orthodiketonen, wie Benzil, Dioxyweinsäure, reagirt sie nicht. Durch diese Eigenschaft wird die Orthostellung zweier Amidogruppen zu einander ausgeschlossen. Durch salpetrige Säure wird sie diazotirt ohne Farbstoffbildung, womit die Metastellung zweier Amidogruppen zu einander gleichfalls ausgeschlossen ist.

Es bleibt somit nur die Parastellung übrig; daher kann die Constitutionsformel der Verbindung, die ja aus Di-*o*-amidodiphenyl dargestellt ist, keine andere als die folgende sein:



d. h. sie ist Di-Paraphenyldiamin.

Ein directer Beweis hierfür wurde noch durch die für Paradiamine charakteristische Indamin- und Indophenolreaction erbracht, die hier ganz besonders schön und deutlich auftreten.

Erwähnt sei noch, dass nicht nur das salzsaure, sondern auch das schwefelsaure Salz der Base leicht löslich ist.

Diamidocarbazol.

Durch 10 stündiges Erhitzen des Di-Paraphenylendiamins mit der 5-fachen Menge 15- bis 20 procentiger Salzsäure im Rohr auf 180 bis 190° wird dasselbe vollständig in Diamidocarbazol umgewandelt. Das Reactionsproduct besteht aus einem Brei nadelförmiger grauer Krystalle des salzsauren Salzes; dieselben werden abgesaugt. Durch Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit wenig Zinnchlorür und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Lösung des Salzes, die man rasch so weit einkocht, dass sie etwa 3—5 procentig ist, und heiss mit dem gleichen Volumen 25 procentiger Salzsäure versetzt.

Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz in langen, weissen, zu Büscheln vereinigten, glänzenden Nadeln. Für die Analyse wurde aus der sehr verdünnten heissen Lösung des nochmals umkrystallisirten Salzes die Base mit Ammoniak gefällt.

Sie wurde in silberglänzenden Blättchen erhalten, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Da dies jedoch zu verlustbringend ist, und da das salzsaure Salz sehr sorgfältig gereinigt worden war, so wurde die gefällte Base direct zur Analyse verwendet, zumal die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz beim Erhitzen im Capillarrohr sich genau so verhielt, wie die nicht umkrystallisirte.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3$
H	5.9	5.6 pCt.
C	73.2	73.1 „

Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in 10 procentiger kalter Salzsäure dagegen fast gar nicht löslich. Die wässerige Lösung des Salzes wird nur, wenn sie sehr concentrirt ist, durch Schwefelsäure gefällt, dagegen fällt schwefelsaures Natrium auch aus stark verdünnten neutralen Lösungen das in schönen Nadeln krystallisirende Sulfat, d. h. das schwefelsaure Salz ist selbst in sehr verdünnter Salzsäure leicht, in reinem Wasser dagegen sehr schwer löslich.

Diese Eigenschaft bildet einen charakteristischen Unterschied des vorliegenden Diamidocarbazols von dem früher beschriebenen, aus Benzidin dargestellten, dessen schwefelsaures Salz auch bei Gegenwart freier Mineralsäure aus sehr verdünnter Lösung gefällt wird.

Die Schwefelsäurebestimmung des Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3, H_2SO_4$
H_2SO_4	33.02	33.22 pCt.

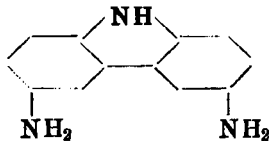
Im Capillarrohr erhitzt färbt sich die Base von 260° an dunkler, ohne bis 290° zu schmelzen.

In Aether ist das Diamidocarbazol unlöslich, fast unlöslich auch in kaltem Wasser, in heissem Wasser löst es sich in geringer Menge

und kann aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden. In Benzol und Toluol, sowie in Alkohol ist es gleichfalls ziemlich schwierig löslich. Die Base ist in feuchtem Zustande etwas luftempfindlich.

Zum Vergleiche wurde Diamidocarbazol nach den Angaben des D. R.-P. 46438 dargestellt und die vollkommenste Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit denen des obigen Diamidocarbazols constatirt. Die Krystallformen und Löslichkeit der Base und ihrer Salze sind in beiden Fällen genau die gleichen, namentlich wurde auf die oben geschilderten Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Salzes das Augenmerk gerichtet. Im Capillarrohr an demselben Thermometer erhitzt, zeigen die Basen verschiedenen Ursprungs genau das gleiche von dem Diamidocarbazol aus Benzidin abweichende Verhalten.

Somit darf man also als bewiesen ansehen, dass das Diamidocarbazol des D. R. P. 46438 die Constitution



besitzt.

Im Einklange mit früheren Beobachtungen von Brunner und Witt¹⁾ steht die Thatsache, dass die Farbstoffe, welche sich von dem, dem *m*-Diamidodiphenyl analogen Diamidocarbazol (aus Carbazol) ableiten, eine weit geringere Affinität zur Baumwollfaser besitzen als diejenigen, welche aus dem anderen, dem Benzidin entsprechenden Diamidocarbazol erhalten werden.

Es sei mir gestattet noch über die Darstellung des *o*-Dinitrodiphenyls, das mir bereits zu einigen Synthesen als Ausgangssubstanz gedient hat und das auch für die vorstehende Untersuchung in grösserer Menge erforderlich war, eine kurze Bemerkung zu machen. Die Darstellung kann genau in der von mir früher²⁾ beschriebenen Weise ausgeführt werden; man erhält dabei aber das Rohproduct in der Regel nicht, wie dort angegeben krystallinisch, sondern als dunkle harzige Masse, die auf dem Wasserbade weich wird. Ich habe nicht eruiren können, welchem Zufall ich bei meinen ersten Versuchen die krystallinische Beschaffenheit des Rohproductes zu verdanken hatte, aber ich habe eine Methode gefunden, nach welcher jenes theerartige Rohproduct leicht zu reinigen ist.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1029 f.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 197 f.

Man rührt es, nachdem es getrocknet ist, mit etwa der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Eisessig an, wobei das Ganze in Lösung geht. Dann lässt man erkalten und einige Stunden stehen. Dabei scheidet sich das Dinitrodiphenyl krystallinisch aus. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Eisessig erhält man es als gelbgraue körnige Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in völlig reinen, schön krystallisirten Zustand übergeführt wird. Die Ausbeute an reiner Substanz übersteigt nur selten 25 pCt. des Dinitrobenzidins

Organ. Laborator. d. technischen Hochschule zu Berlin.

18. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf β -Naphtochinon.

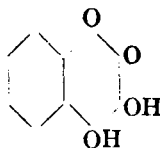
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Die Resultate, welche Bamberger und Lodter ¹⁾ bei ihren Versuchen über die Einwirkung unterchloriger Säure auf Dihydro-naphtalin erhalten hatten, sind die Veranlassung gewesen, auch das Verhalten des β -Naphtochinons gegenüber der genannten Säure zu studiren. Die Ergebnisse waren in diesem Falle wesentlich andere: es entstand ein zweifach hydroxyliertes Naphtochinon



welchem sehr wahrscheinlich die aufgelöste Formel



zu ertheilen ist.

Es ist wohl selbstverständlich, dass der Oxydationsvorgang in sehr viel complicirterer Weise verläuft, als es obige Gleichung erkennen lässt. Indess sind wir bisher nicht in der Lage, sichere Angaben über die Natur der Zwischenproducte zu machen, deren Bildung derjenigen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1887. Die vorliegende Abhandlung — schon vor etwa einem Jahr abgeschlossen — konnte aus hier nicht zu erörternden Rücksichten nicht früher veröffentlicht werden.