

Ich will mich heute auf das Gesagte beschränken und um für die reinen Körper die Schmelzpunkte nochmals zu rekapituliren, gebe ich folgende Zusammenstellung:

Mononitronaphtalin schmilzt bei 61° C.			
$\alpha$	Dinitronaphtalin	" "	216° "
$\beta$		" "	170° "
$\alpha$	Trinitronaphtalin	" "	122° "
$\beta$		" "	218° "
$\alpha$	Tetranitronaphtalin	" "	259° "
$\beta$		" "	200° "

Lissabon. April 1872.

Laboratorium der polytechn. Schule.

### 87. C. Graebe: Ueber Synthesen des Carbazols. .

(Eingegangen am 25. April.)

Die interessante Mittheilung von Braun und Greiff\*), dass sie das von Glaser und mir vor einiger Zeit beschriebene Carbazol bei der Destillation des käuflichen Anilins mit Kalk erhalten haben, und vor Allem die von denselben ausgesprochene Vermuthung, dass ein Ueberhitzen der Kesselwände hierbei von Einfluss ist, veranlassen mich, schon vor einiger Zeit begonnene Versuche über die synthetische Bildung jener Substanz zu veröffentlichen, obwohl sie noch nicht vollkommen abgeschlossen sind. Dieselben werden jedoch, wie ich glaube, genügen, um die Beobachtung von Braun und Greiff zu erklären, und es möglich machen, schon jetzt eine Ansicht über die Constitution des Carbazols mit einiger Wahrscheinlichkeit aus den Thatsachen herzuleiten.

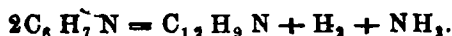
Die Untersuchungen von Berthelot über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten durch glühende Röhren veranlassen mich, das Anilin derselben Behandlung zu unterwerfen, und zwar unternahm ich den Versuch wesentlich in der Hoffnung, unter den auftretenden Produkten Aeridin oder Carbazol aufzufinden. Anilin wurde langsam durch eine stark rothglühende Porzellanröhre geleitet. Es gaben sich reichliche Mengen von Wasserstoff und Ammoniak und ausserdem auch Cyanammonium zu erkennen. Das flüssige Destillat lieferte beim Behandeln mit Salzsäure einen Rückstand, aus dem durch Ausziehen mit Alkohol, Krystallisiren und Sublimiren theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle erhalten wurden, die sich wie noch nicht vollkommen reines Carbazol verhielten. In die Pikrin-

\*) Diese Berichte 1872 S. 276.

säureverbindung verwandelt lieferten sie rothe Krystalle, die in Bezug auf Farbe, Schmelzpunkt etc. vollkommen mit der von Glaser und mir beschriebenen Carbazol-Pikrinsäure übereinstimmen. Durch eine Analyse wurde die Identität vollkommen sicher festgestellt. Der aus der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak ausgeschiedene Körper besass alle Eigenschaften des reinen Carbazols.

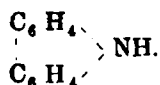
Die Ausbeute war bei verschiedenen Versuchen nur eine sehr geringe. Ich wiederholte deshalb dieselben nach dem Erscheinen der Mittheilung von Braun und Greiff in der Art, dass ich die Porzellanröhre mit Sücken von gebranntem Kalk anfüllte, erhielt aber keine relativ grössere Menge Carbazol. Der Kalk ist daher für die Synthese dieser Verbindung direct nicht von Bedeutung. Bei der Destillation in eisernen Kesseln kann er aber insofern von Einfluss sein, als durch die Kalkstücke leichter eine Ueberhitzung der Kesselwände eintreten kann, ehe alles Anilin abdestillirt ist.

Die Synthese des Carbazols aus Anilin entspricht folgender Gleichung:



Diese Reaction lässt sich nun auf zwei bekannte zurückführen; erstens auf die Diphenylbildung aus Benzol und zweitens auf die Umwandlung des Anilins in Diphenylamin. Es würden sich demnach die beiden Benzolkerne unter Verlust zweier Wasserstoffatome unter sich vereinigen, während gleichzeitig auch das im Molekül zurückbleibende Stickstoffatom mit den beiden Benzolkernen in Verbindung tritt.

Hiernach ist das Carbazol als Imidodiphenyl, entsprechend folgender Formel, zu betrachten:



Diese Ansicht erhält nun eine wichtige Stütze durch eine zweite Synthese des Carbazols, zu der mich obige Formel geführt hat. Vergleicht man sie mit der Zusammensetzung des Diphenylamins,

$\left. \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{array} \right\} N$ , so sieht man, dass der Uebergang des letzteren in erste-

res durch Austritt zweier Wasserstoffatome und dadurch hervorgebrachte Bindung der beiden Phenylgruppen unter sich bewirkt werden könnte. Ich vermuthete daher, dass auch das Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren Carbazol liefern würde, und zwar leichter und reichlicher wie Anilin. Der Versuch hat meine Erwartung vollkommen bestätigt. Ich erhielt bei Anwendung von nur 10 G. Diphenylamin hinreichend Carbazol, um es vollkommen rein zu isoliren, die wesentlichsten Eigenschaften festzustellen und die Zusammensetzung durch eine Analyse der Pikrinsäureverbindung zu controliren.

Vermuthlich wird sich das Carbazol auch aus dem Benzidin oder einem anderen Diphenylderivat erhalten lassen, und beabsichtige ich, in dieser Richtung meine Versuche noch auszudehnen, um neues Material zur Beurtheilung obiger Ansicht zu sammeln.

Auch mit dem Verhalten des Carbazols scheint mir dieselbe ganz gut zu harmoniren. Dass diese Verbindung nicht den Charakter einer Base besitzt, wird nicht gegen die Auffassung als Imidodiphenyl sprechen, wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylamin nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, während die methylyrten und äthylirten Aniline sich dem Anilin selbst in Bezug auf Verhalten gegen Säuren anschliessen. Werden also durch den Eintritt einer zweiten Phenylgruppe in Ammoniak die basischen Eigenschaften so geschwächt, dass Wasser selbst die Verbindungen mit den stärksten Säuren zerlegt, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass bei noch innigerer Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome, wie es beim Uebergang von Diphenylamin in Imidodiphenyl der Fall ist, letztere Verbindung sich Säuren gegenüber indifferent verhält.

Um die Richtigkeit obiger Formel weiter zu prüfen, bin ich augenblicklich mit dem Studium des Verhaltens von Carbazol gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid beschäftigt, und habe ich einen sich vom Carbazol durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheidenden Körper erhalten, den ich nur bisher nicht vollkommen von unverändertem Carbazol habe trennen können, dessen Analyse aber zweifellos dafür spricht, dass sich Monoacetylcarbazol gebildet hat.

Der Ansicht, dass das Carbazol als Imidodiphenyl zu betrachten sei, wird man hiernach einen ziemlichen Grad von Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können. Doch muss unbedingt erst ein reicheres experimentelles Material gesammelt werden, um obige Formel eingehender zu discutiren und mit andern zu vergleichen. Erst dann wird es auch zweckmässig sein, die Constitution des sechs Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Carbazolins mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen und die theoretischen Folgerungen, die sich aus dem Verhalten beider Körper ergeben, ausführlich zu besprechen.

### 88. C. Schorlemmer: Berichtigung.

(Briefliche Mittheilung d. d. 25. April an Hrn. Wichelhaus).

In No. 7 der Berichte, die ich heute erhielt, befindet sich ein Aufsatz über Bleikammerkrystalle von Prof. Rammelsberg. In einer Anmerkung sagt derselbe, dass in der deutschen Ausgabe von Roscoe's Lehrbuch (S. 104) dieser Verbindung die ganz irrthümliche