

88. C. Graebe u. W. Knecht: Ueber ein neues Carbazol aus dem Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In Folgendem theilen wir die bisher zum Abschluss gekommenen Ergebnisse der Untersuchung eines neuen, von Hrn. Brunck im Steinkohlentheer aufgefundenen Körpers mit. Schon seit längerer Zeit hatte derselbe beobachtet, dass durch die Sublimation der Destillationsrückstände des Rohanthracens eine grünlichgelb gefärbte, stickstoffhaltige Verbindung isolirt werden kann, welche sich durch ihre ausserordentliche Beständigkeit auszeichnet. In Gemeinschaft mit Hrn. Vischer hat er diesen Körper rein dargestellt und einige charakteristische Oxydationsprodukte aufgefunden. Der Freundlichkeit der genannten Herren verdanken wir das Material zu folgender Untersuchung.

Der aus den Anthracenrückständen durch Sublimation erhaltene Körper besteht aus gelblich grünen Blättchen. Die Herren Brunck und Vischer haben ihn zur Reinigung wiederholt mit siedendem Eisessig ausgezogen, den Rückstand aus heissem Anilin krystallisirt und die erhaltenen Krystalle sublimirt. Wir haben an Stelle des Eisessigs meist Benzol angewandt. Die leichter löslichen Verbindungen werden wir noch genauer untersuchen, wir haben bisher nur die Gegenwart von Anthracen darin constatirt. Sie scheinen wesentlich aus bisher unbekanntem, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu bestehen, da bei einer fractionirten Destillation mit Hülfe des Crafts'schen Thermometers sehr wenig unter 400° überging. Ein Drittel destillirte bei $400-450^{\circ}$, und die neue stickstoffhaltige Verbindung kam erst bei noch höherer Temperatur ins Kochen.

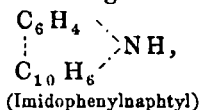
Die durch Krystallisation oder Sublimation gereinigte Verbindung ist immer intensiv grünlichgelb oder goldgelb gefärbt. Wir hielten diese Färbung ursprünglich für eine charakteristische Eigenschaft der stickstoffhaltigen Substanz und glaubten dadurch die Frage nach der Natur des gelbfärbenden Principes in den hochsiedenden Theerbestandtheilen beantworten zu können. Aus der weiteren Untersuchung ergab sich aber, dass die färbende Verbindung dem neuen Körper nur äusserst heftig anhängt, viel energischer noch als dem Chrysen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat erhält man einen farblosen Körper, der den bisherigen Versuchen nach dasselbe Verhalten wie der gefärbte zeigt. Auch aus dem unten beschriebenen Acetylderivat erhält man die neue Verbindung im farblosen Zustande.

Die Analysen ergaben Zahlen, die der Formel $C_{16}H_{11}N$ entsprechen, welche durch eine in siedendem Schwefelphosphor ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigt wird (gefunden 7.42; berechnet 7.51).

Der stickstoffhaltige Körper löst sich so gut wie nicht in kaltem Alkohol und Benzol, sehr wenig in siedendem Benzol und Eisessig. In heissem Anilin ist er ziemlich löslich, in kaltem wenig. Die Lösungen haben eine intensive blaue Fluorescenz. Er schmilzt bei 330° und siedet höher als Schwefel.

In kalter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die geringsten Mengen salpetriger Säure oder Salpetersäure genügen, um die Lösung bräunlich grün zu färben.

Die in Folgendem beschriebenen Derivate bestätigen die oben gegebene Formel und zeigen, dass der neue stickstoffhaltige Körper eine dem Carbazol analoge Constitution hat. Wir haben es vorläufig vermieden für denselben einen Namen zu bilden, da sich vermuthlich aus der weiteren Untersuchung ein rationeller, auf der Constitution beruhender, ergeben wird. Unter den aufgelösten Formeln, die man sich bilden und namentlich als Richtschnur synthetischer Versuche benutzen kann, haben wir auf folgende



in erster Linie unser Aufmerksamkeit gerichtet. Wir werden später darüber berichten, ob es gelingt aus Phenylnaphtylamin unser neues Carbazol zu erhalten oder analytisch die Richtigkeit obiger Formel zu begründen.

Das Acetylderivat, $\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{N}(\text{CH}_3 \text{CO})$, wird wie das entsprechende Carbazolderivat durch Erhitzen der ursprünglichen Substanz mit Essigsäureanhydrid auf 220—240° während 6—7 Stunden dargestellt. Dieselbe löst sich leicht in siedendem Alkohol, krystallisirt daraus in farblosen Prismen und schmilzt bei 121°. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz.

Eine Nitrosoverbindung, $\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{N}(\text{NO})$, haben wir erhalten, indem wir von den beiden von Zeidler ¹⁾ für Nitrosocarbazol angegebenen Methoden die zweite benutzten. Die Verbindung $\text{C}_{16} \text{H}_{11} \text{N}$ wurde mit einem Gemenge von Aether und Essigsäure übergossen und festes salpetrigsaures Kali eingetragen. Nach 4—5 Tagen war Alles gelöst, aus dem Filtrat schieden sich röthlich gelbe Nadeln aus. Aus Aether krystallisirt, zeigten sie den Schmelzpunkt 240°. Sie sind in Aether und Benzol leicht und in Alkohol ziemlich leicht löslich. Wie das Nitrosocarbazol giebt das obige Nitrosoderivat eine Reihe charakteristischer Farbenreactionen. In Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in eine dunkelbraune übergeht. Mit alkoholischer Kalilauge färbt sich die

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 191, 305.

Nitroverbindung rothviolett, die Färbung wird beim Erwärmen dunkler. Natriumamalgam bringt in der alkoholischen Lösung erst eine gelbe Färbung hervor, und dann scheidet sich das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, aus.

Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird der Körper $C_{16}H_{11}N$ bei $220-250^{\circ}$ ebenso wie das Carbazol in eine farblose Base verwandelt, die wir bisher wegen Schwierigkeiten beim Reinigen noch nicht hinreichend untersucht haben, um die einzelnen Resultate anzuführen. Es erscheint uns aber wichtig auch in dieser Beziehung die Analogie mit Carbazol schon jetzt hervorzuheben.

Das von den Herren Brunck und Vischer zuerst dargestellte Chinon, $C_{16}H_9N(O_2)$, befindet sich unter den Produkten, die sich aus dem neuen Körper bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäure und Eisessig bilden. Das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, wird nur sehr schwierig angegriffen, und die Ausbeute an Chinon war bisher eine geringe. Es krystallisirt in röthlichgelben Nadeln und bildet, sublimirt, intensiv rothe Nadeln, die bei 310° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chinon mit prachtvoll rothvioletter Farbe. Natronlauge löst es beim Kochen mit dunkelrother Farbe; durch Zinkstaub wird diese Lösung gelbroth. Das Chinon löst sich leicht in Essigäther und Benzol, wenig in Alkohol. Diese Chinonbildung zeigt ein Abweichen des Verhaltens der Verbindung $C_{16}H_{11}N$ von dem des Carbazols. Dieselbe beruht wohl jedenfalls auf einer Verschiedenheit des mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffcomplex. Neben dem Chinon entsteht eine oder mehrere Säuren, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.

Die genaueren Angaben über den neuen Körper und seine Derivate werden wir später mittheilen.

Genf, 22. Februar 1879.

89. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber einige Methylester aus der Propionsäure- und Buttersäuregruppe.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Seit einiger Zeit schon beschäftige ich mich mit der Darstellung und physikalischen Untersuchung der Methylester einiger Säuren aus der C_3 - und C_4 -Reihe, zunächst der Propionsäure, α -Chlorpropionsäure, Buttersäure, Crotonsäure und Monochlorcrotonsäure.

Mit Ausnahme des α -Chlorpropionsäuremethylesters, der mit geringfügigen Aenderungen nach Angabe von Brühl dargestellt wurde, sind die Ester durch Einleiten von Salzsäuregas in die Methylalkohollösungen der reinen Säuren erhalten worden.