

meinerung des Verfahrens abzuwarten ist. Die jetzige Publication hatte zunächst wesentlich den Zweck, mir das Recht der weiteren Ausarbeitung meiner Methode zu sichern. Ausführlichere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 49. G. Mazzara: Untersuchungen über Carbazol.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Obleich zahlreiche stickstoffhaltige Körper in den letzten Jahren mehr oder weniger eingehend untersucht worden sind, hat das schon seit längerer Zeit bekannte Carbazol die Aufmerksamkeit der Chemiker noch nicht in erheblichem Maasse auf sich gelenkt.

Unter den wenigen Abkömmlingen des Carbazols sind zu nennen Hydrocarbazol, Carbazolin, Carbazolsäure, einige halogenisirte Derivate, vier Tetranitroproducte, Carbazoldisulfosäure, welche zuerst von Gräbe und Glaser<sup>1)</sup> und später von J. Bechold<sup>2)</sup> beschrieben worden ist, ferner das Diamidocarbazol, welches Täuber<sup>3)</sup> erhielt, als er Diamidobenzidinchlorhydrat mit Salzsäure im Rohre 10 Stunden lang auf 180—190° erhitze. Sieht man von letzterem ab, so ist die Constitution aller dieser Derivate noch unbekannt.

Es fehlen die Mono- und Dinitroderivate; nur in einer Patentschrift über die Darstellung der Tetrazoderivate des Carbazols wird ein Dinitroproduct und seine Reduction erwähnt ohne Beschreibung der Eigenschaften und Angabe von Analysen.

Es schien mir daher von Interesse, eine Untersuchung der Abkömmlinge des Diphenylenimids anzustellen; ich theile in vorliegender Notiz die bis jetzt erhaltenen Resultate mit und gedenke demnächst ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

#### Benzoylcarbazol (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

wird erhalten, wenn man in einem Kolben gleiche Moleküle Carbazol und Benzoylchlorid im Oelbade auf 160—170° erhitze. Auf 10 g Carbazol wurden 9 g d. h. ein geringer Ueberschuss von Chlorid an-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 347.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2114.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 3266.

gewandt. Die Reaction beginnt gegen  $150^{\circ}$ , indem das Carbazol zu einer grünblauen Masse schmilzt und Salzsäure entweicht. Die Operation dauert etwa 2 Stunden. Der Kolbeninhalt wird mit einer verdünnten Sodalösung in der Wärme behandelt, um das überschüssige Chlorid zu entfernen. Nach dem Erkalten filtrirt man die feste, abgeschiedene Masse ab und krystallisirt sie mehrmals aus siedendem Alkohol um. Das Benzoylcarbazol schießt in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $98.5^{\circ}$  an, welche ziemlich hell chromgrün gefärbt sind. Der Körper löst sich ziemlich leicht in Aether und in Eisessig besonders in der Wärme auf. Letzterer nimmt dabei eine intensive Grünfärbung an. Die Substanz wird wenig von Benzol, noch weniger von Petroleumäther aufgenommen. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie, ohne sich zu lösen, und verflüchtigt sich zum Theil unter Verbreitung eines hässlichen Geruches.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.379 Substanz gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 754 mm und  $8^{\circ}$ ;

II. 0.3513 Substanz gaben 14.9 ccm Stickstoff bei 758.37 mm bei  $6^{\circ}$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_{13}NO$	I.	II.
N	5.16	4.93	5.20 pCt.

Der Benzoylkörper wird nicht zerlegt, wenn man ihn eine gewisse Zeit hindurch mit 20 procentiger Kalilauge kocht, dagegen zerfällt er durch alkoholisches Kali in Carbazol und Benzoësäure: demnach liegt ein benzoylirtes Imid vor, d. h. die Benzoylgruppe haftet am Stickstoff. — Um noch sicherer zu beweisen, dass kein Keton vorliegt, hielt ich es für zweckmässig, den Körper der Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin zu unterwerfen.

Zu dem Ende werden 4.5 g Benzoylcarbazol in Methylalkohol mehrere Stunden lang mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Soda gekocht; filtrirt man die Flüssigkeit heiss vom Kochsalz ab, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche an ihren physikalischen Eigenschaften als Carbazol ernannt wurden.

Durch das Hydroxylamin ist also das Benzoylcarbazol in Carbazol und Benzamid gespalten worden; letzteres war jedoch in nur geringer Menge entstanden und mit ersterem gemischt, konnte daher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Das Benzoylcarbazol bleibt, wenn man es, in Alkohol gelöst, stundenlang mit 1 Mol. Phenylhydrazin kocht, unangegriffen.

Als ich Benzoylchlorid auf Carbazol einwirken liess, beobachtete ich, dass sich zuweilen eine ätherunlösliche Substanz in kleinen Mengen bildete: auf letztere ist vielleicht die blauviolette Färbung zurückzuführen, welche in alkoholischen Lösungen bei der Reinigung des neuen

Productes auftritt, während die reine Verbindung dem Alkohol nur eine schwach violette Färbung ertheilt.

Ich muss schliesslich erwähnen, dass bei dieser Reaction allerdings in kleiner Menge eine gelblich gefärbte Substanz auftritt, welche sich spärlich in Alkohol löst und welche ich, da sie harziger Natur ist, noch nicht habe untersuchen können; sie soll indess, da sie möglicherweise ein Isomeres darstellt, noch genauer geprüft werden.

Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoylcarbazon; Nitrobenzoylcarbazon,  
 $(C_6H_5NO_2 \cdot C_6H_4)N \cdot COC_6H_5$ .

Gräbe und Glaser<sup>1)</sup> haben in ihrer Arbeit über das Carbazon die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Verbindung erwähnt. Später ist von Gräbe<sup>2)</sup> durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Carbazon ein Tetranitroderivat erhalten worden. Alsdann haben Ciamician und Silber<sup>3)</sup>, indem sie Acetylcarbazon nitrirten, vier Tetranitrocarbazon isolirt.

Da es der Zweck dieser Untersuchung war, die Constitution der Carbazonderivate zu ermitteln, so habe ich versucht, zunächst durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Lösung von Benzoylcarbazon in Eisessig ein Mononitroderivat zu gewinnen, welches besser als die bereits Bekannten zur Bestimmung der Constitutionsformeln der Carbazonderivate dienen könnte.

Zu dem Zwecke löste ich 9 g Benzoylcarbazon in 55 g heissem Eisessig und fügte zu der Lösung, als sie noch lauwarm war und Krystalle abzuscheiden begann, allmählich 18 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48; dabei schlug die grüne Farbe der Lösung in Rothbraun um.

Die Einwirkung wurde vervollständigt, indem man das Ganze einige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmte. Die Lösung bestand bald schnell, bald nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche nach dem Erkalten mit der Pumpe abgesaugt wurde, um die Salpetersäure und Essigsäure zu entfernen.

Die auf dem Filter verbliebenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt, aus welchem sie sich beim Erkalten in gelben, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 181° abschieden. Sie sind löslich in warmem Aether und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Petroleumäther. Sie werden selbst durch längeres Kochen mit Kalilauge nicht angegriffen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 343.

<sup>2)</sup> Ebend. 202, 26.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 12, 277.

Aus der oben angegebenen Menge Benzoylcarbazol werden 7 g völlig reiner Substanz gewonnen. Der im Eisessig verbleibende Antheil des Körpers scheidet sich auf Zusatz von Wasser oder bei freiwilliger Verdunstung der Lösung ab, erscheint als Harzmasse, und ist zunächst noch nicht darauf geprüft worden, ob er ein Isomeres darstellt.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

0.3470 g Substanz, in einem trocknen Luftstrom bei 110° getrocknet gaben 25.3 ccm Stickstoff bei 745.89 mm Druck und 1.7° C.

0.3993 g Substanz, in einem trocknen Luftstrom bei 110° getrocknet gaben 1.0646 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	72.11	72.15 pCt.
H	4.63	3.79 »
N	8.93	8.86 »

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzoylnitrocarbazol; Mononitrocarbazol,  
(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>)NH.

5 g Benzoylnitrocarbazol werden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Stunden lang mit 50 g 6 pCt. alkoholischem Kali gemacht. Das rothe Reactionsproduct befreit man durch Abdampfen vom Alkohol, wäscht es mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um, aus welchem es sich beim Erkalten in Blättchen oder Schuppen abscheidet, die zuweilen zu derben Krystallen vereinigt sind und bei 210° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Sie lösen sich wenig selbst in warmem Eisessig, Chloroform und Benzol, nahezu gar nicht in Aether und Petroleumäther. Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

I. 0.3916 gaben 40 ccm Stickstoff bei 758.99 mm und 6°;

II. 0.3884 gaben 41.2 ccm Stickstoff bei 750.9 mm und 8.5°, d. h.:

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I.	II.
N	13.20	12.76	12.53 pCt.

Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt und hoffe die Ergebnisse demnächst mittheilen zu können.

Parma, Chemisches Institut, Januar 1891.