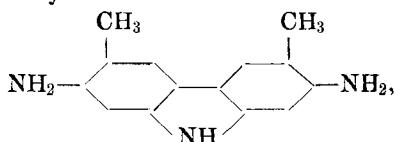


179. Ernst Täuber und Richard Loewenherz: Synthese von Carbazolderivaten.

(Eingegangen am 9. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

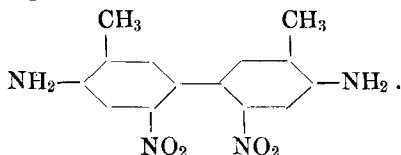
Vor einigen Monaten¹⁾ wurde von dem Einen von uns die Synthese eines Diamidocarbazols aus Benzidin beschrieben und kurze Zeit darauf²⁾ auch das Carbazol selbst vom Benzidin ausgehend synthetisch dargestellt. Wie sich voraussehen liess, können aus homologen Benzidinen auch homologe Carbazole resp. Derivate derselben erhalten werden.

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf das am leichtesten zugängliche *o*-Tolidin, und wir gelangten von diesem ausgehend zu einem Diamidodimethylcarbazol der Constitution:



sowie zu der gleichfalls bislang noch unbekanntenen Grundsubstanz dieser Verbindung, dem Dimethylcarbazol selbst.

Als Ausgangsmaterial diente uns *m*-Dinitro-*o*-tolidin. Diese Verbindung ist von A. Gerber in dessen Doctor-Dissertation³⁾ bereits beschrieben und folgende Constitutionsformel für sie bewiesen worden:



Im Einverständniss mit Gerber haben wir das *m*-Dinitro-*o*-tolidin für unsere synthetischen Versuche in der Carbazolgruppe verwendet.

Diamidodimethylcarbazol.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird in bekannter Weise aus *m*-Dinitro-*o*-tolidin leicht *m*-Diamido-*o*-tolidin erhalten. Das salzsaure Salz dieser Base wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starke Salzsäure als rein weisses krystallinisches Pulver abgeschieden. Es ist aber auch in 25procentiger wässriger Salzsäure noch reichlich löslich und darf daher nur wenig ausgewaschen werden.

Die Umwandlung in Diamidodimethylcarbazol führt man am besten so aus, dass man das salzsaure Salz mit der 3—4fachen Menge

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3266 ff.

²⁾ Diese Berichte, XXIV, 200.

³⁾ Zur Kenntniss des Orthotolidins, Basel 1889, Seite 28 ff.

20procentiger Salzsäure im Rohr 15 Stunden lang auf 190—200° erhitzt. Den erkalteten Rohrinhalt saugt man ab, wobei das rohe salzsaure Diamidodimethylcarbazol fast ohne Verlust als grau gefärbter Krystallbrei auf dem Filter zurückbleibt. Um es rein zu erhalten, behandelt man die wässrige Lösung mit etwas Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat vom Schwefelzinn durch rasches Einkochen im Kolben (damit die Luft möglichst ausgeschlossen werde) und fällt heiss mit starker Salzsäure. War die Menge des angewandten Zinnsalzes nicht zu gering, so ist das beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirende salzsaure Diamidodimethylcarbazol rein weiss. Andernfalls muss der Reinigungsprocess wiederholt werden. Die Ausbente an reinem salzsauren Salz beträgt 75 pCt. der Theorie.

Durch Schwefelsäure wird nur aus einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes das Sulfat gefällt, dagegen erhält man auch aus verdünnter neutraler Lösung durch schwefelsaures Natrium das schwefelsaure Diamidodimethylcarbazol in farblosen Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung aus der heissen Lösung leicht $\frac{1}{2}$ cm Länge erreichen.

Die Base wird durch Fällung einer heissen sehr verdünnten Lösung des salzsauren Salzes in weissen mikroskopischen Nadelchen erhalten. Sie ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Benzol, Toluol und in Aether, etwas leichter in den siedenden Solventien. Aus Alkohol kann man sie in farblosen Nadelchen krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen im Capillarrohr schwärzt sich die so gereinigte Verbindung von 260° an, um bei 271° zu einer dunklen Masse zu schmelzen.

Die Base sowohl wie auch ihre Salze sind in feuchtem Zustande ein wenig luftempfindlich; namentlich die Base nimmt dann sehr bald auf der Oberfläche eine blaugrüne Färbung an.

Die Analyse der Substanz gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_{15}N_3$
H	7.1	6.66 pCt.
C	75.2	74.66 »
N	18.64	18.66 »

Die für Kohlenstoff gefundene Zahl ist um 0.54 pCt. zu hoch; auch die noch 2mal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz ergab kein besseres Resultat. Wir machen hierauf besonders aufmerksam, weil wir bei Diphenylabkömmlingen, die viel Stickstoff aber keinen Sauerstoff enthalten, schon wiederholt dieselbe Beobachtung gemacht haben, dagegen haben uns Acetylproducte noch niemals Schwierigkeiten bei der Verbrennung bereitet. Wir stellten deshalb auch hier ein Acetylproduct dar.

Durch etwa 6stündiges Kochen der Base mit der 5fachen Menge Eisessig wird das Diacetylproduct erhalten. Dasselbe scheidet sich

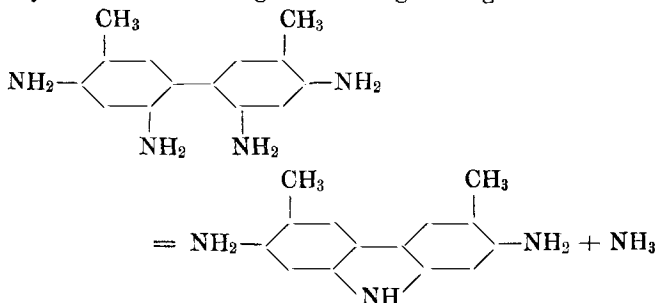
schon aus dem siedenden Eisessig theilweise krystallinisch aus, durch Eingiessen in Wasser wird seine Abscheidung vervollständigt. Das Rohproduct ist etwas röthlich gefärbt; durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Eisessig unter Anwendung von Thierkohle wird es in farblosen feinen Nadelchen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Die Analyse auch von dieser Acetylverbindung ergab für Kohlenstoff ein gut stimmendes Resultat.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{19}N_3O_2$
H	6.52	6.15 pCt.
C	69.76	69.90 »

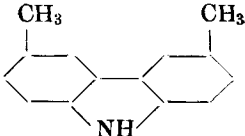
Die Constitution des Diamidodimethylcarbazols ergibt sich aus seiner Synthese, die durch folgende Formelgleichung veranschaulicht wird:



Dimethylcarbazol.

Das Dimethylcarbazol, von welchem sich die vorstehend beschriebene Base ableitet, haben wir bisher nur in geringer Menge erhalten. Wir gelangten auf zwei verschiedenen Wegen zu der Verbindung, nämlich erstens durch Erhitzen von *o*-Diamidoditolyl mit 20procentiger Salzsäure auf Temperaturen über 200°, also ganz analog der kürzlich beschriebenen Synthese des Carbazols¹⁾ aus *o*-Diamidodiphenyl, und zweitens aus dem oben beschriebenen Diamidodimethylcarbazol durch Eliminirung der Amidgruppen.

Beide Wege führen zu demselben Körper, der mit Carbazol sehr grosse Aehnlichkeit besitzt. Seine Eigenschaften, im Verein mit beiden angedeuteten Synthesen, schliessen jeden Zweifel daran aus, dass

wirklich die Verbindung von der Formel  vorliegt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 200.

Das Aussehen, die Löslichkeitsverhältnisse, seine Krystallisations- und Sublimationsfähigkeit sind fast genau dieselben wie die des Carbazols; auch eine in rothbraunen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung bildet das neue Carbazol. Während nun diese ein wenig höher schmilzt als diejenige des Carbazols, nämlich bei 192° , besitzt das daraus regenerirte, aus Benzol umkrystallisirte und mehrfach sublimirte Dimethylcarbazol einen um 19° niedrigeren Schmelzpunkt als das niedere Homologe, es schmilzt scharf und constant bei 219° .

In den Reactionen zeigen die beiden Verbindungen einige Unterschiede. Während eine Lösung von Carbazol in concentrirter Schwefelsäure durch salpetrige Säure schon in der Kälte stark grünblau gefärbt wird, nimmt die kalte schwefelsaure Lösung des Dimethylcarbazols dabei zunächst nur eine schwach bräunlich gelbe Färbung an, die erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen in ein trübes Blau übergeht. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich bei Zusatz von Chromsäure zur schwefelsauren Lösung der beiden Verbindungen, Carbazol wird tiefblau gefärbt, Dimethylcarbazol nimmt auch beim Erwärmen nur eine undeutlich braune Färbung an. Endlich tritt beim Erhitzen kleiner Mengen Dimethylcarbazol mit Oxalsäure im offenen Gefässe keine charakteristische Färbung auf, während Carbazol unter diesen Bedingungen bekanntlich einen blauen Farbstoff liefert.

Diese Beobachtung steht vollkommen im Einklange mit den Anschauungen von Bamberger und Müller über die Constitution des Carbazolblaus¹⁾, wonach dieses als ein Triphenylmethanabkömmling zu betrachten ist; denn im Dimethylcarbazol sind beide Parastellen zur Imidgruppe durch Methyl besetzt.

Bei aller Aehnlichkeit ist das Dimethylcarbazol somit leicht von gewöhnlichem Carbazol zu unterscheiden.

Wir machen die vorstehende kurze Mittheilung über Dimethylcarbazol zu dem Zwecke schon heute, um uns die Bearbeitung desselben für einige Zeit zu reserviren und werden über die Verbindung und ihre Darstellungsmethoden ausführlich berichten, wenn uns eine grössere Menge Material die bez. Untersuchungen ermöglicht haben wird.

Org. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1903 ff.