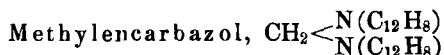


#### 417. G. Pulvermacher und W. Loeb: Zur Kenntniss des Carbazols.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Entdecker des Carbazols, Graebe und Glaser, hatten durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Carbazolkalium im Einschlußrohr bei 170—190° Methyl- und Aethylcarbazol erhalten. Unsere Versuche, durch Methylenjodid unter den von den genannten Forschern innegehaltenen Bedingungen das Methylenderivat des Carbazols zu erhalten, führten zu keinem Ergebniss. Auch beim Erhitzen von Trithioformaldehyd mit Carbazol im Oelbade auf 250° konnten wir, obgleich sich Schwefelwasserstoffgas in Strömen entwickelt hatte, nur Spuren eines neuen Körpers auffinden. Zu dem gewünschten Resultat kamen wir durch die acht- bis zehnstündige Einwirkung einer vierzigprocentigen Formaldehydlösung sowie von Trioxymethylen auf Carbazol im Einschlußrohr bei 100°. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung von unangegriffenem Carbazol mit Essigäther gewaschen. Die auf dem Filter zurückbleibende weisse, amorphe Masse ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig vollkommen unlöslich. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich heisses Anilin; beim Erkalten scheidet sich das



in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 280° noch nicht schmelzen.

Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>		Gefunden			
C	86.70	87.09	86.55	—	— pCt.
H	5.20	5.78	5.33	—	— »
N	8.09	—	—	8.66	7.97 »

Dass der Formaldehyd in die Imidogruppen des Carbazols eingegriffen hatte, wurde durch das Verhalten des Körpers gegen salpetrige Säure bestätigt; es gelang nicht, ein Nitrosoprodukt zu erhalten.

Das Methylen-carbazol ist ein sehr beständiger, schwach basischer Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Pikrinsäure geht es in Lösung; aus dieser krystallisirt nach dem Eindampfen und Erkalten das Pikrat aus.

Mit den Mineralsäuren reagirt die Verbindung in der Kälte garnicht, ebensowenig wird sie beim Kochen mit verdünnten Säuren in bemerkenswerther Weise angegriffen. Selbst durch andauerndes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen

(100—190°) trat keine Spaltung in Formaldehyd und Carbazol ein. Vielmehr enthielten die Röhren eine blaue Verbindung, welche sich beim Erhitzen unter Sublimation von Carbazol zersetzte. Dieselbe ist bislang nicht weiter untersucht worden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylen-carbazol mit tief blauer Farbe.

Kocht man die Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, so tritt bald unter Entwicklung brauner Dämpfe eine Reaction ein. Aus der noch heißen Lösung scheidet sich ein in Wasser unlösliches Nitroproduct aus. Wie die Analysen ergaben, war durch Eintritt von vier Nitrogruppen ein

Tetranitromethylen-carbazol,  $\text{CH}_2:\text{N}_2\text{C}_{24}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_4$ , entstanden. Dasselbe wurde in heissem Eisessig gelöst und aus der Lösung mit Wasser in kleinen gelben Blättchen gefällt.

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8$		Gefunden		
C	57.04	57.00	56.93	—	pCt.
H	2.67	3.38	3.34	—	»
N	15.95	—	—	15.67	»

Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften; sie bildet tiefrothe in Alkohol lösliche Kalium- und Natriumverbindungen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen rothen Nadelchen erhalten wurden. Mit der Einwirkung des Jodmethyls auf die Kaliumverbindung sind wir beschäftigt.

Bei der Reduction mit Zink und Eisessig färbt sich die ursprünglich gelbe Flüssigkeit tief braunroth; nachdem aus der verdünnten Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt war, wurde die entstandene Base durch Ammoniak in blaugrauen Blättchen abgeschieden. Die Lösung derselben fluorescirt stark. Nach Analysen eines Pikrates, welches aus der essigsäuren Lösung durch Pikrinsäure in orangegelben Flocken gefällt wird, scheinen alle vier Nitrogruppen reducirt zu sein.

Neben der Weiterführung der angegebenen Versuche gedenken wir die Einwirkung anderer Aldehyde sowie die von Phosgen, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Chlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff auf das Carbazol zu studiren.

I. Chemisches Universitätslaboratorium von Berlin.