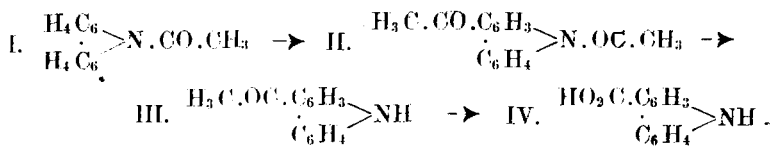


56. W. Borsche und M. Feise: Über einige neue Carbazolderivate.

[Aus dem allgemeinen chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

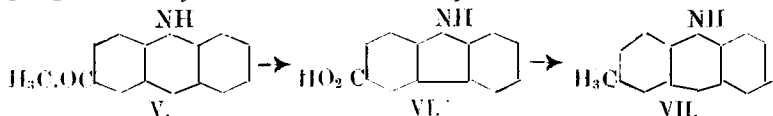
(Eingegangen am 17. Januar 1907.)

Während das Carbazol selbst, seit es von Gräbe in den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers aufgefunden wurde, als ein leicht zu beschaffendes Material nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht worden ist, ist über Eigenschaften und Verhalten seiner Kohlenstoff-Homologen bisher wenig bekannt, da diese aus geeigneten Diphenyl- oder Diphenylaminderivaten auf ziemlich umständlichen Wegen synthetisch dargestellt werden müssen und nur schwer in größeren Mengen zugänglich sind. Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, ob man zu ihnen nicht vielleicht bequemer vom Carbazol aus gelangen könnte mit Hilfe einer der zahlreichen Methoden, die in den einfacher gebauten aromatischen Verbindungen Wasserstoffatome am Benzolkern durch Alkyl zu ersetzen und so zu höheren Homologen aufzusteigen gestatten, und haben von diesem Gesichtspunkte aus zunächst einige Versuche über das Verhalten des Carbazols resp. seines *N*-Acetylderivates bei der Friedel-Craftsschen Reaktion angestellt. Unser ursprüngliches Ziel, Ersatz von Benzolwasserstoffatomen des Carbazolmoleküls durch Alkylgruppen, haben wir zwar auf diesem Wege trotz wiederholter Bemühungen vorläufig noch nicht erreicht. Aber es ist uns, indem wir statt des Halogenalkyls [Bromäthyl] ein Halogenacyl [Acetylbromid] anwandten, gelegentlich dieser Versuche gelungen, aus dem *N*-Acetylcarbazol [I], ein *N,C*-Diacetylcarbazol [II] zu gewinnen, aus diesem durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure eines der vier möglichen einfachsten Ketone der Carbazolgruppe, ein *C*-Acetylcarbazol [III] und daraus durch Verschmelzen mit Ätzkali die zugehörige, bisher ebenfalls noch unbekannte Carbazol-*C*-carbonsäure [IV]:

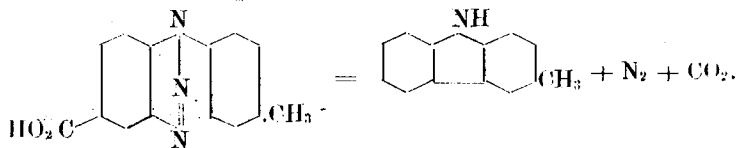


Letztere Reaktion, die Umwandlung des *C*-Acetylcarbazols in Carbazol-*C*-carbonsäure, die auf dem eben angedeuteten Wege außerordentlich glatt verläuft, interessierte uns vor allem deswegen, weil wir mit ihrer Hilfe die Stellung der Acetylgruppe in unserem Methylcarbazylketon hofften ermitteln zu können. Wenn nämlich bei der Bildung des *C,N*-Diacetylcarbazols aus *N*-Acetylcarbazol und Acetylbromid die neu eingetretene Acetylgruppe wie in anderen ähnlichen

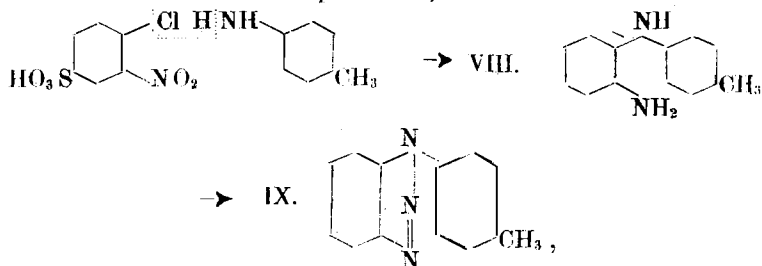
Fällen eines der zum Stickstoffparaständigen Wasserstoffatome ersetzt hatte, mußte sich die Carbazolcarbonsäure [VI], die wir unter den Händen hatten, auch aus dem bereits bekannten 3-Methyl-carbazol [VII] durch Oxydation der Seitenkette gewinnen lassen:



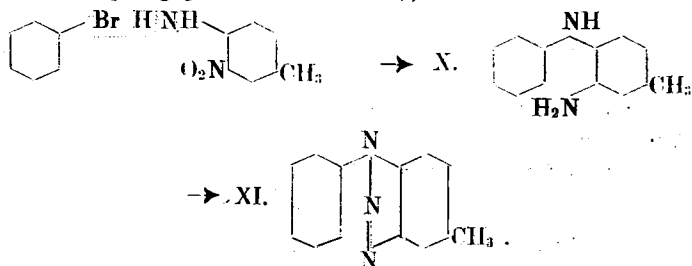
3-Methyl-carbazol ist vor einigen Jahren von Ullmann und Delétra durch Destillation der 4-*p*-Tolyl-3,4-aziminobenzolcarbonsäure mit gebranntem Kalk gewonnen worden¹⁾:



Wir bereiteten es uns durch trockne Destillation zweier carboxylfreier, bisher noch nicht beschriebener Aziminoverbindungen, erst aus dem 4-*p*-Tolyl-aziminobenzol [IX] (aus 4-Methyl-2-amido-diphenylamin [VIII]; die entsprechende Nitroverbindung aus 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfosäure und *p*-Toluidin):



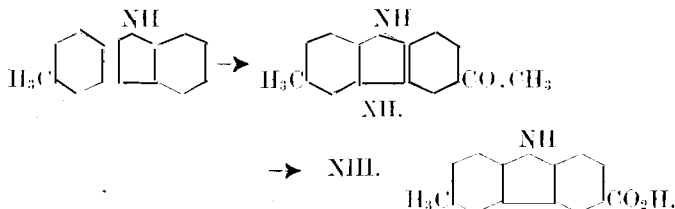
nachher aus dem isomeren 4-Phenyl-3,4-aziminotoluol [XI] (aus 4-Methyl-2-amido-diphenylamin [X]; die zugehörige Nitroverbindung aus Nitro-*p*-toluidin und Brombenzol nach dem kürzlich von I. Goldberg angegebenen Verfahren²⁾):



¹⁾ Ann. d. Chem. **332**, 88 [1904].

²⁾ Diese Berichte **39**, 1691 [1906].

Es ließ sich in derselben Weise und ebenso leicht wie das nicht substituierte Carbazol in ein Keton, *C*-Acetyl-3-methyl-carbazol [XII?], und weiter in die zugehörige Carbonsäure [XIII] verwandeln:



Dagegen blieben alle unsere Bemühungen, die Methylgruppe zum Carboxyl zu oxydieren, bisher ohne Erfolg. Wir haben deshalb die Darstellung der Carbazol-3-carbonsäure auf einem anderen Wege in Angriff genommen. Über das Ergebnis unserer diesbezüglichen Versuche und über eine neue, sehr bequeme Carbazolsynthese, die wir bei dieser Gelegenheit ausgearbeitet haben, hoffen wir demnächst näheres berichten zu können.

Experimentelles.

1. Methyl-carbazyl-keton und Carbazol-*C*-carbonsäure.

N,C-Diacetyl-carbazol, C₁₆H₁₃O₂N [II].

10 g *N*-Acetylcarbazol wurden in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, 18,5 g Acetylbromid und 30 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt und das Ganze etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Wir ließen noch zwölf Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gossen dann auf Eis. Die Diacetylverbindung schied sich als bräunlicher, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 104° schmolz.

0.1377 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 76.45, H 5.22.

Gef. » 76.48, » 5.73.

N,C-Diacetylcarbazol-oxim: 2 g *N,C*-Diacetylcarbazol wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 2 g NH₂.OH, HCl in 2 ccm Wasser und 2 g festes Natriumcarbonat zugesetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einer Stunde wurde heiß von den anorganischen Salzen abfiltriert und krystallisieren gelassen.

Das Oxim wird aus Alkohol oder Essigester in weißen, warzenförmigen Krystallaggregaten erhalten; Schmp. 172°.

0.1189 g Sbst.: 11.6 ccm N (26°, 756 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. N 10.55. Gef. N 10.77.

Methyl-carbazy-l-ke-ton, $C_{14}H_{11}ON$ [III. resp. V.].

Zur Darstellung des Methylcarbazy-l-ke-ton-s aus der Diacetylverbindung wurden 10 g der letzteren mit 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure und 100 ccm Alkohol einige Zeit zum Sieden erhitzt. Schon während des Kochens schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes in glänzenden Blättchen aus, das übrige beim Erkalten. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder noch besser Toluol gereinigt und bildete dann weiße, bei 227° schmelzende Blättchen.

0.1194 g Sbst.: 0.3502 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 8.7 ccm N (23° , 745 mm).

$C_{14}H_{11}ON$. Ber. C 80.34, H 5.30, N 6.71.

Gef. » 80.00, » 5.73, » 6.64.

Ein Pikrat des Methylcarbazy-l-ke-ton-s bemühten wir uns vergeblich zu gewinnen.

Methylcarbazy-l-ke-ton-semicarbazol, in der üblichen Weise bereitet, krystallisiert aus siedendem Eisessig in farblosen, über 360° schmelzenden Schüppchen.

Methylcarbazy-l-ke-ton-oxim wurde auf dieselbe Art wie das Oxim der Diacetylverbindung erhalten. Aus Alkohol glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 253° .

0.1485 g Sbst.: 0.4068 g CO_2 , 0.0772 g H_2O . — 0.1144 g Sbst.: 13 ccm N (21° , 753 mm). — 0.1340 g Sbst.: 15.2 ccm N (23° , 750 mm).

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. C 74.94, H 5.39, N 12.53.

Gef. » 74.71, » 5.81, » 12.81, 12.61.

NH
Cinnamoyl-carbazol, $H_5C_6 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3 - C_6H_4$.

1 g *C*-Acetylcarbazol wurde mit 0.5 g Benzaldehyd in 190 ccm kaltem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 0.12 g Natrium hinzugefügt. Nach einiger Zeit begannen sich aus der Mischung kleine, gelbe Nadeln abzuscheiden, die nach 3 Tagen abfiltriert und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Schmp. 282° .

0.1262 g Sbst.: 0.3916 g CO_2 , 0.0590 g H_2O .

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. C 84.80, H 5.09.

Gef. » 84.63, » 5.23.

Carbazol-*C*-carbonsäure, $C_{13}H_9O_2N$ [IV. resp. VI.].

2 g Methylcarbazy-l-ke-ton oder die entsprechende Menge *N, C*-Diacetylcarbazol wurden unter gutem Umrühren portionsweise in 20 g Ätzkali eingetragen, das unter Zusatz einiger Tropfen Wasser geschmolzen war. Sie verflüssigten sich zunächst, bei weiterem vorsichtigen Erlüften lösten sie sich allmählich unter vorübergehender Emul-

sionsbildung, schließlich erstarrte das Ganze zu einer homogenen, bräunlichen, krystallinischen Masse. Diese wurde in viel kochendem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat kochend heiß mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei schied sich die rohe Carbazolcarbonsäure in weißen, krystallinischen Flocken aus. Sie wurde erst durch Wiederauflösen in verdünntem Ammoniak und erneutes Ausfällen, dann durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Feine, farblose Nadelchen, Schmp. 320—322°.

0.1111 g Sbst.: 0.3006 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₁₃H₉O₂N. Ber. C 73.89, H 4.30.

Gef. » 73.79, » 4.24.

Der Äthylester der Säure wurde erhalten, indem 1 g davon in 80 cem Alkohol gelöst, bei Wasserbadtemperatur mit Salzsäuregas gesättigt und nach dem Erkalten durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt wurde. Er bildet farblose, bei 184° schmelzende Blättchen.

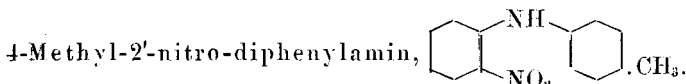
0.1152 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 6.5 cem N (24°, 749 mm).

C₁₅H₁₃O₂N. Ber. C 75.27, H 5.48, N 5.87.

Gef. » 75.19, » 5.90, » 5.99.

Ein Versuch, den Ester durch siedendes Anilin in Carbazolcarbonsäureanilid umzuwandeln, mißlang. Auch nach mehrstündigem Erhitzen damit wurde er unverändert zurückgewonnen.

IIa. 3-Methyl-carbazol aus 3-Nitro-4-chlor-benzolsulfosäure und p-Toluidin.



100 g Chlorbenzol wurden nach den Angaben von Fischer¹⁾ sulfuriert und nitriert und in die so erhaltene wäßrige Lösung von 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfosäure eine solche von 100 g *p*-Toluidin in etwa 300 cem 20-prozentiger Essigsäure eingetragen. Das *p*-Toluidinsalz der Sulfosäure schied sich dabei in atlasglänzenden, weißen Blättchen ab, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht lösten, sich aber bei wiederholtem Umkrystallisieren daraus allmählich zu verändern schienen und deshalb nicht analysiert, sondern sogleich weiter verarbeitet wurden.

Ein Gewichtsteil davon wurde mit drei Gewichtsteilen *p*-Toluidin eine halbe Stunde in gelindem Sieden erhalten, darauf mit Wasser versetzt und Dampf durchgeleitet. Der Ueberschuß der Base destillierte ab; aus der zurückbleibenden, wäßrigen Lösung krystallisierte beim

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3188 [1891].

Erkalten *p*-tolylamino-*m*-nitrobenzolsulfosaures *p*-Toluidin, $H_7C_7.NH.C_6H_3(NO_2).SO_3H, H_2N.C_7H_7$, in flachen, orangefarbenen Nadeln.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe wurden diese nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in Portionen von 5 g mit der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr 1 Stunde auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die wäßrige Flüssigkeit abgegossen; der im Rohr verbleibende Teil der Reaktionsprodukte, eine schwarze, zähflüssige Masse, wurde mit Methylalkohol herausgelöst und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wiederholt mit Äther ausgekocht. Beim Eindunsten dieser ätherischen Auszüge blieb ein orangegelbes Öl zurück, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Es erwies sich als das erwartete *p*-Tolyl-*o'*-nitrophenyl-amin; aus verdünntem Methylalkohol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 67—69°.

0.1170 g Sbst.: 0.2930 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 16.2 ccm N 26°, 755 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 68.37, H 5.30, N 12.31.

Gef. » 68.30, » 5.47, » 12.35.

Die Verbindung ist auf anderem Wege, durch Erhitzen von *o*-Nitrobrömbenzol mit *p*-Toluidin, bereits von Schöpff¹⁾ und später von Jacobson und Lischke²⁾ dargestellt und beschrieben worden. Ihre Angaben stimmen mit unseren Beobachtungen völlig überein. Unter anderem ist es uns ebenso wenig wie Schöpff gelungen, das 4-Methyl-2'-nitrodiphenylamin zu acetylieren.

4-Methyl-2'-amidodiphenyl-amin, $C_{13}H_{11}N_2$ [VIII].

Bei der Reduktion des 4-Methyl-2'-nitrodiphenylamins verfahren wir ganz ähnlich wie Jacobson und Lischke: das aus der Sulfosäure durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnene Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung mit Alkohol aufgenommen und mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die dunkelrote Farbe der Lösung in grün umgeschlagen war. Dann wurde mit Wasser verdünnt, entzint und im Kohlensäurestrom eingedampft, bis sich das Chlorhydrat des Diamins in farblosen Nadelchen auszuscheiden begann.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates fällte Natriumcarbonat die freie Base in farblosen, sich aber an der Luft bald rötenden Blättchen. Ihre Eigenschaften entsprachen in jeder Beziehung den früheren Angaben der Literatur. In der zehnfachen Menge Pyridin gelöst, lieferte sie mit der berechneten Menge Benzoylchlorid ein

¹⁾ Diese Berichte **23**, 1842 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. **303**, 377 [1898].

bisher noch nicht beschriebenes Monobenzoylderivat, aus verdünntem Alkohol farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 143—144°.

0.1296 g Sbst.: 0.3766 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₂₀H₁₈O N₂. Ber. C 79.41, H 6.00.

Gef. » 79.25, » 6.25.

p-Tolylazimino-benzol, C₁₃H₁₁N₂ [IX].

2 g Diaminchlorhydrat, gelöst in 78 ccm Wasser und 2 ccm rauchender Salzsäure, wurden bei 0° mit einer wäßrigen Lösung von 0.8 g Natriumnitrit diazotiert. Die Aziminoverbindung fiel dabei als dunkelrotes, zähes, allmählich erstarrendes Harz aus. Aus Benzol-Ligroin wird sie in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 84—85° erhalten; sie ist aber viel weniger krystallisationsfähig als das weiter unten beschriebene Isomere und deswegen nur unter erheblichem Materialverlust zu reinigen.

3-Methyl-carbazol, C₁₃H₁₁N [VII].

Zur Überführung in Methylcarbazol verwandten wir den rohen Azimidokörper, den wir im Vakuumexsiccator sorgfältig getrocknet hatten. Er wurde mit dem gleichen Volumen Sand vermischt und in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage der Destillation unterworfen; das Destillat wurde nach den Angaben von Ullmann und Delétra¹⁾ weiter verarbeitet. Es erwies sich nach der Reinigung durch seine Eigenschaften, seinen Schmelzpunkt [203°], sowie die Eigenschaften seines Pikrates [rote Nadelchen vom Schmp. 180°] als das erwartete 3-Methylcarbazol,

IIb. 3-Methyl-carbazol aus *m*-Nitro-*p*-toluidin und Brombenzol.

4-Methyl-2-amido-diphenylamin, C₁₃H₁₄N₂ [X].

Eine Lösung von 15.2 g Nitrotoluidin in 25 g Brombenzol und 100 ccm Nitrobenzol wurde mit 16 g [pulverisiertem Kaliumcarbonat und einer Kleinigkeit Kupferbronze versetzt und fünf Stunden lang in mäßigem Sieden erhalten. Dann wurde das Nitrobenzol abgeblasen und der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, ölige Rückstand ohne weitere Reinigung in der weiter oben beschriebenen Weise reduziert. Beim Eindampfen der entzintten Reduktionsflüssigkeit schied sich das Chlorhydrat des neuen Diamins in feinen, farblosen, bei 200—201° schmelzenden Nadeln ab. Die daraus in Freiheit gesetzte Base krystallisierte aus etwa zwanzigprozentigem Methylalkohol in glänzenden Nadelchen, die nach vorherigem Zusammensintern sich bei 140° verflüssigten.

¹⁾ Ann. d. Chem. **332**, 89 [1904].

0.1476 g Sbst.: 0.4254 g CO₂, 0.0970 g H₂O.
 C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 78.71, H 7.12.
 Gef. » 78.60, » 7.35.

Das Monobenzoylderivat der Base schied sich aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 161° schmelzenden Nadeln ab.

0.1268 g Sbst.: 0.3685 g CO₂, 0.0728 g H₂O.
 C₂₀H₁₈ON₂ Ber. C 79.41, H 6.00.
 Gef. » 79.26, » 6.42.

4-Phenyl-3.4-azimino-toluol, C₁₃H₁₁N₃ [XI],

in derselben Weise wie die isomere Verbindung dargestellt, wurde zu nächst als dunkelrotes Pulver erhalten. Die färbenden Verunreinigungen ließen sich aber aus seiner Lösung in Benzol durch Ligroin-zusatz ausfällen. Das farblose Filtrat davon hinterließ beim Verdunsten den Azimidkörper in kleinen, schiefwinkligen, stark glänzenden Prismen vom Schmp. 117°.

0.1492 g Sbst.: 0.4076 g CO₂, 0.0754 g H₂O.
 C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 74.57, H 5.30.
 Gef. » 74.51, » 5.65.

Durch trockne Destillation ließ er sich ebenso glatt wie die Verbindung IX in 3-Methylcarbazol verwandeln.

III. Methyl-3-Methyl-carbazyl-Keton und 3-Methyl-carbazol-C-carbonsäure.

Bei der Bereitung des Methyl-3-Methylcarbazyl-Ketons gingen wir ähnlich wie bei der Darstellung des niedrigeren Homologen von dem bisher noch nicht beschriebenen



aus. Wir gewannen es, indem wir gleiche Gewichtsmengen 3-Methylcarbazol und Essigsäureanhydrid sieben Stunden auf 220—240° erhitzen und dann in Wasser eintrugen. Da es auch nach längerem Stehen nicht erstarren wollte, nahmen wir es mit Äther auf, trockneten mit Kaliumcarbonat und ließen auf den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden öligen Rückstand, den wir mit Schwefelkohlenstoff verdünnten, Acetylbromid und Aluminiumchlorid einwirken. Beim Aufgießen auf Eis wurde das

$$\begin{array}{c} \text{CO CH}_3 \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO CH}_3 \end{array}$$

N, C-Diacetyl-3-methyl-carbazol, H₃C·C₆H₃—C₆H₃·COCH₃, zunächst in Form einer dunkelbraunen, schmierigen Fällung erhalten. Als diese aber von der wäßrigen Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt

und mit verdünntem kalten Alkohol gewaschen wurde, verwandelte sie sich in ein bräunliches, krystallinisches Pulver, das durch Krystallisation aus Toluol, zweckmäßig unter Zusatz von Petroläther, leicht weiter gereinigt werden konnte. Wir bekamen so schließlich schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 131°.

0.1222 g Sbst.: 0.3449 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₂N. Ber. C 76.94, H 5.70.

Gef. » 76.97, » 5.93.

Wenn man das Diacetylmethylcarbazol mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure, der das gleiche Volumen Alkohol hinzugefügt ist, einige Zeit erwärmt, wird die am Stickstoff haftende Acetylgruppe abgespalten. Es resultiert

C-Acetyl-3-methyl-carbazol, C₁₅H₁₃ON [XII],

das sich aus erkaltendem Toluol in weißlichen, gegen 200° schmelzenden Krystallwarzen abscheidet.

0.1210 g Sbst.: 0.3568 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.67, H 5.87.

Gef. » 80.42, » 5.92.

Durch Verschmelzen mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyd endlich liefert die Diacetylverbindung

3-Methyl-carbazol-*C*-carbonsäure, C₁₄H₁₁O₂N [XIII].

farblose Krystallschuppen (aus verdünntem Alkohol), die sich von etwa 220° an allmählich dunkel färben und sich bei 265° verflüssigen.

0.1284 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.63, H 4.92.

Gef. » 74.55, » 5.19.

57. Emil Fischer: Über β -Quecksilber-dipropionsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar 1907.)

Trotz der großen Zahl von organischen Quecksilberverbindungen, die in neuerer Zeit namentlich durch die Untersuchungen von K. A. Hofmann, J. Sand, E. Biilmann, O. Dimroth bekannt geworden sind, fehlen noch die Derivate der Fettsäuren, welche den Quecksilberdialkylen oder der von L. Pesci¹⁾ auf eigentümliche Weise gewonnenen *o*-Mercuriodibenzoessäure entsprechen. Diese Lücke wird ausgefüllt durch nachfolgende Beschreibung der Quecksilberdipropionsäure. Ihr

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1901, II, 108.