

551. P. Ziersch: Über einige Carbazolderivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.,
Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Mononitro-carbazole.

Durch Nitrieren von Benzoyl-carbazol in Eisessiglösung mit Salpetersäure [D 1.48] hat Mazzara¹⁾ Benzoyl-nitro-carbazol erhalten, dessen Verseifung Mononitro-carbazol ergeben hat. Dasselbe Nitrocarbazol erhält man nach Votocka²⁾, wenn man Carbazol in Eisessig löst und Salpetersäure [D 1.38] einträgt.

Es ist sehr umständlich, das Carbazol erst zu benzoyleieren. Deshalb ist das Verfahren von Votocka wohl vorzuziehen. Das Carbazol ist indessen nicht eben leicht löslich in Eisessig. Aus diesen Gründen wurde im Folgenden versucht, ob sich das Verfahren von Votocka nicht in einer Suspension von Carbazol in Eisessig durchführen läßt.

Zu einer Suspension von 100 g Carbazol in 800 ccm Eisessig gibt man unter Rühren und Erwärmen auf 80° tropfenweise 15.5 ccm Salpetersäure [D 1.38]. Die Suspension färbt sich dunkelbraun, und nach dem Erkalten fällt ein gelbbrauner Stoff aus, welcher mit dem 3-Mononitro-carbazol von Mazzara und Votocka identisch ist und wie dieses bei 205° schmilzt. Nadeln aus Eisessig.

Aus dem Filtrat fällt durch Wasser ein hellgelber Körper, der zum Unterschied vom vorhergehenden in Alkohol löslich ist. Feine, gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 164°.

0.1416 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 13.4 ccm N (13°, 748 mm).

C₁₂H₈N₂O₂. Ber. C 67.92, H 3.77, N 13.21.

Gef. » 68.10, » 4.08, » 13.31.

Demnach hat man es mit einem neuen Isomeren des oben erwähnten 3-Mononitrocarbazols zu tun, das einstweilen als 1-Mononitro-carbazol angesprochen werden möge.

Monoamino-carbazole.

Bis jetzt bekannt und in der Literatur beschrieben sind folgende Monoaminocarbazole:

2-Aminocarbazol, das Blank³⁾ durch Überleiten von Diphenylin über schwach glühenden Kalk erhielt.

¹⁾ Diese Berichte **24**, 281 [1891].

²⁾ Rozpravy české Akademie V, Kl. II, Nr. 22.

³⁾ Diese Berichte **24**, 306 [1891].

3-Aminocarbazol, welches zuerst durch Reduktion des oben erwähnten 3-Nitrocarbazols erhalten worden ist.

3-Amino-carbazol.

Mazzara und Leonardi¹⁾ stellten 3-Aminocarbazol durch Reduktion von 3-Nitrocarbazol mit Zinn und Salzsäure dar. Denselben Stoff erhielt Ullmann²⁾ durch Destillation von *p*-Aminophenylazimino-benzol. Ferner wurde es dargestellt durch Reduktion von *N*-Nitroso-3-nitrocarbazol mit Zinn und verdünnter Salzsäure von Ruff und Stein³⁾ und endlich von Schott⁴⁾ durch Reduktion von *p*-Nitroso-carbazol durch alkoholisches Schwefelammonium.

Sehr bequem läßt sich das 3-Nitrocarbazol auf folgende Weise reduzieren. Man erhitzt 3-Nitrocarbazol mit alkoholischer Kalilauge. Der Körper löst sich darin mit intensiver Rotfärbung. Gibt man nun tropfenweise Natriumhydrosulfidlösung hinzu, so entfärbt sich die Lösung sofort, und die freie Base, das 3-Aminocarbazol, fällt schneeweiß aus. Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 240°, welche sich am Licht rasch dunkel färben.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit Naphthol- und Aminonaphtholsulfosäuren erhält man rotviolette Wollfarbstoffe.

1-Amino-carbazol.

Auf dieselbe Art kann das 1-Nitrocarbazol vom Schmp. 164° leicht und rasch reduziert werden. Die neue Base kristallisiert aus Alkohol in schneeweißen, sehr lichtempfindlichen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 230° schmelzen.

0.1110 g Sbst.: 15.1 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.51.

Zur Charakterisierung der Base wurden noch dargestellt: ein salzsaures und schwefelsaures Salz, beide von weißer Farbe, ein Pikrat, gelbe Nadeln vom Schmp. 180°, und ein Benzoat vom Schmp. 225°. Durch Diazotieren und Kuppeln mit Naphtholdisulfosäuren erhält man gleichfalls rotviolette Wollfarbstoffe, welche sich nicht wesentlich von den entsprechenden Farbstoffen aus 3-Aminocarbazol unterscheiden.

Dinitro-carbazolderivate.

Am einfachsten läßt sich Dinitrocarbazol nach dem D. R. P. 46438 der B. A. S. F.⁵⁾ herstellen.

¹⁾ Gazz. chim. **21** (II), 381.

²⁾ Diese Berichte **31**, 1697 [1898]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 1679 [1901].

⁴⁾ D. R. P. 134983; Chem. Zentralbl. **1902**, II, 1165.

⁵⁾ Vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation II, 447.

Abweichend von der Patentvorschrift, läßt sich das Dinitrocarbazol besser aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Gelbe Nadeln vom Schmp. über 320°.

Nach demselben Patent kann man das Dinitroprodukt mittels Zinkstaub und Natronlauge zum entsprechenden Diamin reduzieren.

Im kleinen kommt man schneller und vorteilhafter nach dem oben erwähnten Verfahren zum Ziel, indem man die heiße, rote, alkoholisch-alkalische Lösung der Dinitroverbindung bis zur Entfärbung mit Natriumhydrosulfidlösung versetzt. Das Diamin ist sehr lichtempfindlich.

Das Dibenzolat dieser Base erhält man leicht durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Weiße Blättchen aus Eisessig, die nicht mehr lichtempfindlich sind, vom Schmp. 270°

0.1134 g Subst.: 10.3 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{26}H_{19}N_3O_2$. Ber. N 10.38. Gef. N 10.04.

Durch Tetrazotieren des Diaminocarbazols und Kuppeln mit Aminonaphtholdisulfosäuren entstehen schöne, blauviolette Wollfarbstoffe.

Dichlor-dinitro-carbazol.

Leitet man in eine Suspension von Dinitrocarbazol in Eisessig unter ständigem Rühren 24 Stunden trocknes Chlorgas ein, so fällt Dichlordinitrocarbazol in Gestalt eines gelben Pulvers aus. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol vom Schmp. 285°.

0.1198 g Subst.: 13.7 ccm N (20°, 753 mm). — 0.1128 g Subst.: 0.1018 g AgCl.

$C_{12}H_5N_3O_4Cl_2$. Ber. N 12.88, Cl 21.77.
Gef. » 12.90, » 22.30.

Dichlor-diamino-carbazol.

Das Dichlordinitrocarbazol wurde in alkoholischer Natronlauge unter Erhitzen gelöst und unter weiterem Erhitzen mit soviel Natriumhydrosulfidlösung versetzt, bis die intensiv rote Färbung verschwunden war. Beim Erkalten fiel die Base in gelblichen Flocken aus. Die Base löst sich beim Erhitzen in verdünnter Schwefelsäure mit rötlicher Farbe. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Erkalten das Dichlor-diamino-carbazol-Sulfat in feinen, weißen Nadelchen, die bei 320° unter Zersetzung schmelzen.

Auch aus dieser Base wurden durch Tetrazotieren und Kuppeln mit Naphtholdisulfosäuren violette Wollfarbstoffe hergestellt, die in der Nuance nur wenig von den nicht chlorierten Derivaten abweichen.

Tetranitro-carbazol.

Graebe¹⁾ hat zuerst Tetranitrocarbazol durch Erwärmen von Carbazol mit Salpetersäure [D 1.49] auf dem Wasserbade dargestellt. Er hat keinen Schmelzpunkt angegeben. Ciamician und Silber²⁾ erhielten vier isomere Tetranitrocarbazole durch Eintragen von Acetylcarbazol in rauchende Salpetersäure.

Ein einheitliches Tetranitrocarbazol erhält man auf folgende Weise:

Man trägt 10 g Carbazol langsam in 120 g rauchende Salpetersäure ein und dampft die Lösung zur Trockne ein. Die zurückbleibende gelbbraune Krystallmasse wurde aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert. Hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 285°. Eines der von Ciamician und Silber beschriebenen Tetranitrocarbazole zeigt denselben Schmelzpunkt.

0.1114 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{12}H_5N_5O_8$. Ber. N 20.17. Gef. N 20.19.

Tetramino-carbazol.

Das Tetranitrocarbazol wurde in alkoholischer Kalilauge gelöst und mit Natriumhydrosulfit reduziert. Die Base fällt in gelben Flocken aus, die so lichtempfindlich sind, daß sie sich in kürzester Zeit unter Schwarzfärbung zersetzen. Deshalb wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Das frisch bereitete Tetraminsalz reagiert mit vier Äquivalenten Nitrit. Das Diazotierungsprodukt liefert mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure einen bordeauxroten Farbstoff, der unter Zusatz von Essigsäure und Glaubersalz sehr gut auf Wolle aufzieht.

552. E. Fromm und R. Heyder: Darstellung und Spaltung des Phenylsenföloxyds.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg im Br. Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Durch Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl in Chloroformlösung und in Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol haben Freund und Bachrach³⁾ das Bromadditionsprodukt des Phenylsenföls und aus diesem durch Kochen mit Alkohol das Phenylsenföloxyd selber erhalten. Das genannte Brom-Additionsprodukt ist in Chloroform un-

¹⁾ Ann. d. Chem. **202**, 26.

²⁾ Gazz. chim. **12**, 272.

³⁾ Ann. d. Chem. **285**, 163.