

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.

löslich und kann daher von Verunreinigungen und Nebenprodukten durch Waschen mit diesem Mittel befreit werden. Verfährt man genau nach der (l. c.) gegebenen Vorschrift, so ist die Ausbeute an Phenylsenföloxyd stets eine kleine, gleichviel ob man bei niederer oder höherer Temperatur arbeitet, ob man das Brom mehr oder minder rasch zusetzt. Das Hauptprodukt der Reaktion ist eben nicht das Perbromid des Phenylsenföloxyds, sondern ein in Chloroform leicht löslicher Stoff, welcher durch Verdunsten der Chloroform-Mutterlaugen gewonnen werden kann. Diese neue Verbindung bildet weiße, lange Nadeln aus verdünntem Alkohol und entspricht der Formel $C_9H_9O_2NBr_2$.

0.1166 g Sbst.: 0.1442 g CO_2 , 0.0321 g H_2O . — 0.2750 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 742 mm). — 0.1215 g Sbst.: 0.1412 g AgBr.

$C_9H_9O_2NBr_2$. Ber. C 33.44, H 2.78, Br 49.54, N 4.33.
Gef. » 33.72, » 3.08, » 49.45, » 4.08.

Nach diesen Analysen hat es den Anschein, als wenn die neue Substanz unter Mitwirkung des zur Lösung verwendeten Äthylalkohols zustande gekommen wäre. Deshalb wurde ein weiterer Versuch derart angestellt, daß man statt Äthylalkohol wasserhaltigen Methylalkohol anwendete und im übrigen ganz in derselben Art verfuhr. Auch in diesem Falle entsteht neben dem Perbromid ein in Chloroform leicht löslicher Stoff, der in weißen Nadeln aus Alkohol kristallisiert, diesesmal aber bei 96° schmilzt und der Formel $C_8H_7O_2NBr_2$ entspricht.

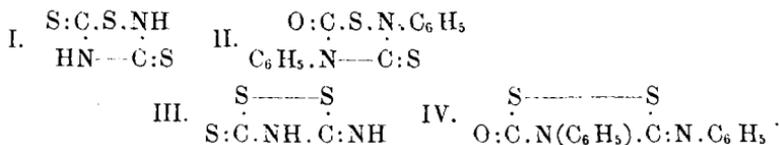
0.1040 g Sbst.: 0.1190 g CO_2 , 0.0258 g H_2O . — 0.1879 g Sbst.: 8.5 ccm N (29°, 737 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.1297 g AgBr.

$C_8H_7O_2NBr_2$. Ber. C 31.07, H 2.27, Br 51.78, N 4.53.
Gef. » 31.21, » 2.77, » 51.78, » 4.76.

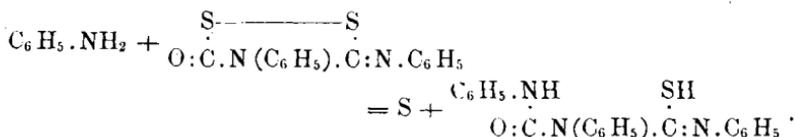
Diese Verbindung $C_8H_7O_2NBr_2$ ist identisch mit bereits von Hentschel¹⁾ auf anderem Wege dargestellten 2.4-Dibrom-carbanilsäure-methylester, welcher nach diesem Autor bei 96.5° schmilzt. Wie das von Hentschel dargestellte Produkt läßt sich unser Präparat zu 1.2.4-Dibrom-anilin, Schmp. 79.4°, verseifen und letzteres in seine Acetylverbindung vom Schmp. 145° überführen. Dementsprechend ist die Verbindung $C_9H_9O_2NBr_2$, welche bei Gegenwart von Äthylalkohol entsteht, der 2.4-Dibrom-carbanilsäure-äthylester. Die beiden Dibromcarbanilsäureester sind die Hauptprodukte der Reaktion von Brom auf Phenylsenföloxyd in Gegenwart wasserhaltigen Alkohols, das Phenylsenföloxyd ist stets nur in untergeordneter Menge zugegen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **84**, 423.

Die Entdecker des Phenylsenföloxyds haben sogleich erkannt, daß sich dieser Stoff ähnlich wie die Persulfocycansäure verhalte. Da man damals annahm, daß die Persulfocycansäure der Formel I entspreche, erteilten Freund und Bachrach dem Phenylsenföloxyd die Formel II. Als später Hantzsch und Wolvekamp erkannten, daß der Persulfocycansäure die Formel III zukäme, haben sie auch sogleich den Schluß gezogen, daß dem Phenylsenföloxyd eine analoge nämlich die Formel IV zuzuschreiben sei¹⁾.



Nach dieser Formel IV ist aber das Phenylsenföloxyd ein Disulfid mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen²⁾. Als solches muß es durch Amine und Alkalien unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerlegt werden. Dieser Forderung entspricht auch die Reaktion, welche bereits Freund und Bachrach angegeben haben, nach welcher das Phenylsenföloxyd durch Anilin in Triphenyl-monothiobiuret übergeführt wird:



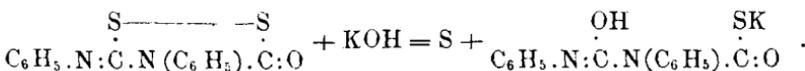
Phenylsenföloxyd zerfällt aber auch durch Kalilauge unter Abspaltung von Schwefel. Versetzt man eine konzentrierte, alkoholische Lösung von Phenylsenföloxyd in der Kälte mit konzentrierter Kalilauge, so scheidet sich augenblicklich ein Niederschlag aus, und die Lösung färbt sich gelb. Die Lösung enthält nun Alkalisulfide, und der Niederschlag besteht aus Schwefel und Diphenylharnstoff, welcher in Übereinstimmung mit den Angaben von Weith³⁾ bei 231—232° schmilzt.

0.0934 g Subst.: 0.2516 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1054 g Subst.: 12.7 ccm N (23°, 746 mm).

C₁₃H₁₂NO₂. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » 73.47, » 5.76, » 13.26.

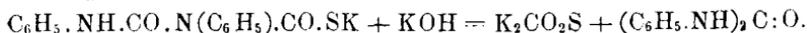
Phenylsenföloxyd wird also der Regel entsprechend in erster Phase zerlegt:



¹⁾ Ann. d. Chem. **331**, 278. ²⁾ Vergl. Ann. d. Chem. **348**, 144.

³⁾ Diese Berichte **9**, 820 [1876].

Das Zwischenprodukt zerfällt zweifellos in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge und liefert Diphenylharnstoff:



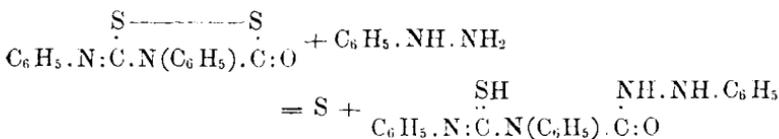
Auch Phenylhydrazin wirkt in alkoholischer Lösung sofort auf Phenylsenföloxyd bei der Siedetemperatur des Alkohols ein. Statt des elementaren Schwefels tritt in diesem wie in ähnlichen Fällen Schwefelwasserstoff auf, da Phenylhydrazin mit dem Schwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff reagiert. Neben einer Reihe von wenig erfreulichen Stoffen, welche in der Mutterlauge verbleiben, erhält man als einziges isolierbares, organisches Produkt das von E. Fischer⁴⁾ dargestellte Diphenyl-thiosemicarbazid, Schmp. 176—177°.

0.1434 g Sbst.: 0.3382 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1099 g Sbst.: 17.6 ccm N (29°, 752 mm). — 0.1246 g Sbst.: 0.1213 g BaSO₄.

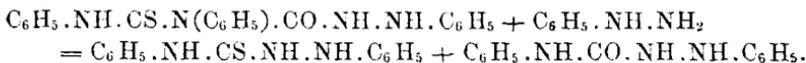
C₁₃H₁₃N₃S. Ber. C 64.20, H 5.35, N 17.28, S 13.17.

Gef. » 64.32, » 5.54, » 17.02, » 13.37.

Auch hier ist jedenfalls der erste Zerfall nach der folgenden Gleichung verlaufen:



Das in der ersten Phase entstehende Zwischenprodukt wird aber augenscheinlich durch Phenylhydrazin weiter zerlegt:



Das erste der beiden in obiger Gleichung gegebenen Spaltungsprodukte konnte, wie eben gezeigt worden ist, isoliert werden, das andere, das Diphenylsemicarbazid dürfte verunreinigt mit Schwefel und allen den Stoffen, welche aus Schwefel und Phenylhydrazin entstehen, in der Mutterlauge geblieben sein.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **190**, 122.)