

grünlich-braune Farbe annahm. Beim Kochen unter Rückfluß änderte sich die Farbe allmählich in rötlich-violett, und gleichzeitig schied sich eine rötlich-braune, unlösliche Substanz aus. Nach ca. 3-stündigem Kochen wurde der Niederschlag, der ca. 0.3 g wog, abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Durch den Schmp. (345°), die Sublimierbarkeit und andere Reaktionen erkannte ich ihn als identisch mit Dianilino-chinon.

Davy Faraday Research Laboratory, London.*

30. Carl G. Schwalbe und S. Wolff: Zur Kenntnis der Carbazol-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 18. Januar 1911.)

Mercaptane des Carbazols sollten sich aus Amidoverbindungen über die Diazoverbindungen und Sulfinsäuren darstellen lassen. Ihre Oxydation würde zu Sulfosäuren mit bestimmter Stellung der Substituenten führen, Sulfosäuren, die bislang unbekannt sind. Wir haben in der Absicht, ein solches Mercaptan zu gewinnen, das 3-Amido-carbazol diazotiert und die Diazoverbindung mit Kupferpulver und Schwefeldioxyd, wie auch mit Kupferrhodanpaste behandelt. Aus den Reaktionsprodukten konnte jedoch ein Mercaptan nicht isoliert werden, dagegen ließ sich Carbazol nachweisen. Dieses entsteht auch schon beim Kochen der Diazolösung des Amidocarbazols.

Ein weiterer Weg zur Gewinnung von Mercaptanen, die Reduktion von Sulfochloriden, kann beim Carbazol nicht zu Mercaptanen mit bestimmter Stellung des Substituenten führen, weil entsprechende Sulfosäuren nicht bekannt sind. Von den bislang dargestellten Di- und Trisulfosäuren haben wir die nach dem Verfahren von Schultz und Hauenstein¹⁾ gewinnbare eingehend auf ihr Verhalten bei der Reduktion geprüft. Wir konnten aus dem Sulfochlorid aber selbst bei vielfältigem Wechsel der Versuchsbedingungen, Stoffe von den Eigenschaften eines Mercaptans nur in unreinem Zustande und in äußerst geringer Menge darstellen.

Es war nicht ausgeschlossen, daß Monosulfosäuren sich bei der Reduktion günstiger verhielten, als Disulfosäuren. Wir haben uns daher bemüht, solche Monosulfosäuren des Carbazols darzustellen. Wir haben zahlreiche Sulfurierungsversuche mit dem Carbazol angestellt, aber stets nur Disulfosäuren, darunter zwei neue, bisher unbekannte

¹⁾ Schultz und Hauenstein, J. pr. [2] 75, 336 [1907].

erhalten. Nimmt man an, daß stets symmetrische gleichzeitige Sulfurierung beider Kerne des Carbazols stattfindet, so konnte man hoffen, durch Substituierung eines Kernes, mit einer Nitrogruppe z. B., Monosulfurierung des anderen Kernes zu veranlassen. Durch Reduktion, Diazotierung und Verkochung könnte dann aus einer Nitrocarbazolsulfosäure eine Carbazolsulfosäure entstehen. Wir haben das 3-Nitrocarbazol sulfuriert, jedoch eine Monosulfosäure nicht erhalten können.

Carbazol kann synthetisch nach Graebe und Ullmann¹⁾ aus Phenylazimidobenzolen gewonnen werden. Geht man nun von einer *o*-Nitrodiphenylamin-*p*-sulfosäure aus, so sollte diese in eine Azimidverbindung und letztere in eine Carbazolmonosulfosäure überführbar sein. Wir haben zwar eine Azimid-*p*-sulfonsäure darstellen können, als wir jedoch deren Überführung in das Carbazolderivat durch Erhitzen versuchten, entstand Carbazol, nicht dessen Sulfosäure. Vermutlich wird die bei höherer Temperatur schon gebildete Sulfosäure zerfallen; dafür spricht wenigstens, daß die Carbazoldisulfosäuren beim Erhitzen leicht Schwefelsäure unter Bildung von Carbazol abspalten. Wie Schultz und Hauenstein nachgewiesen haben, liefert Carbazoldisulfosäure beim Erhitzen mit Cyankalium auch nur Carbazol.

Carbazol-Abkömmlinge zeigen also bei Umwandlungsreaktionen eine ausgesprochene Neigung, das Carbazol zurückzubilden. Im Folgenden sollen die bei der vorstehend skizzierten Untersuchung gewonnenen neuen experimentellen Daten verzeichnet werden:

3-Amido-carbazol. Bequemer als durch Reduktion von Nitrocarbazol mit Zinnchlorür und Salzsäure nach Ruff und Stein²⁾ läßt sich 3-Amidocarbazol durch Reduktion mit Schwefelnatrium gewinnen. Nitro-nitroso-carbazol wird mit der 10-fachen Menge 96-proz. Alkohol angeteigt und die 10-fache Menge konzentrierter Schwefelnatriumlösung hinzugegeben. Unter Entwicklung von Ammoniakgeruch färbt sich das Gemisch tiefrot. Durch mehrstündiges Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade wird die Reduktion vollendet. Sie ist beendet, wenn eine Probe des Reaktionsgemisches beim Fällen mit Wasser eine farblose Substanz ergibt, die sich mit Schwefelnatriumlösung nicht mehr rot färbt. Als Zwischenprodukt kann ein Stoff vom Schmp. 210° erhalten werden, der vermutlich Nitrocarbazol ist. Die in den Patenten D. R.-P. 122852 und 134983³⁾ beschriebene Darstellungsmethode über Nitrosocarbazol, auch die von Ziersch⁴⁾ empfohlene

¹⁾ Graebe und Ullmann, A. 291, 16 [1896].

²⁾ Ruff und Stein, B. 34, 1677 [1901].

³⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation VI, S. 48 und 61. D. R.-P. 122852 und 134983.

⁴⁾ Ziersch, B. 42, 3797 [1909].

Reduktion des Nitrocarbazols mit Natriumhydrosulfit ergab uns weit weniger reine Produkte.

Disulfosäuren des Carbazols. Schultz und Hauenstein haben Carbazol mit der zur Bildung der Monosulfosäure theoretisch nötigen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 70—75° 6—7 Stunden lang erhitzt. Bei der Darstellung der Bariumsalze erhielten die Autoren Krystallausscheidung erst nach längerem Stehen der konzentrierten Lösung, während wir das Bariumsalz als voluminösen, farblosen Brei direkt nach dem Erkalten abscheiden konnten. Wird das Bariumsalz in das Kaliumsalz verwandelt und dieses mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht ein Sulfochlorid, das sich aus Aceton in kleinen Blättchen gewinnen läßt. Wird es in das Sulfamid übergeführt, so zeigt dieses im Gegensatz zu dem von Schultz und Hauenstein gewonnenen Produkt keinen Schmelzpunkt. Mit 48-proz. Schwefelsäure im Rohr auf 120° erhitzt, oder mit Wasser auf 180°, liefert das Kaliumsalz Carbazol.

Sulfochlorid. 0.1488 g Sbst.: 0.123 g AgCl. — 0.1668 g Sbst.: 0.2058 g BaSO₄.

C₁₂H₇NS₂O₄Cl₂. Ber. Cl 19.50, S 17.58.

Gef. » 20.45, » 16.92.

Disulfamid. 0.175 g Sbst.: 0.2518 g BaSO₄. — 0.1408 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₂H₁₁N₃S₂O₄. Ber. S 19.69, N 12.92.

Gef. » 19.76, » 12.97.

Mit Kaliumbisulfat kann man Carbazol bei 100° binnen 10—15 Minuten wasserlöslich machen. Scheidet man das Kaliumsalz der entstehenden Sulfosäure ab, so erweist sich dies als ein Gemenge von Di- und Trisulfonat.

Sehr glatt läßt sich Carbazol mit Schwefelsäure von 53° Bé (67%) sulfurieren: 10 g Carbazol werden mit 50 ccm dieser Schwefelsäure mehrere Stunden auf 115° unter Rühren erhitzt. Beim Aufarbeiten auf Sulfosäuren erhält man ein ziemlich leicht lösliches Bariumsalz und ein in Nadelchen krystallisierendes Kaliumsalz einer Disulfonsäure. Das Sulfochlorid schmilzt bei 102°, reagiert schon in der Kälte unter Gelbfärbung mit Ammoniak, ein Sulfamid kann jedoch nicht erhalten werden. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit 48-proz. Schwefelsäure im Rohr bleibt das Disulfonat unverändert, im Gegensatz zu der oben beschriebenen Sulfosäure, die Carbazol zurückbildet. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 180° tritt Abspaltung der Sulfogruppen nicht ein.

Kaliumsalz. 0.1500 g Sbst.: 0.1628 g BaSO₄. — 0.1500 g Sbst.: 0.1630 g BaSO₄.

C₁₂H₇NS₂O₆K₂. Ber. S 15.88. Gef. S 15.20, 15.21.

Chlorid. 0.1520 g Sbst.: 0.1218 g AgCl. — 0.1520 g Sbst.: 0.1214 g AgCl.

$C_{12}H_7NS_2O_4Cl_2$. Ber. Cl 19.50. Gef. Cl 19.83, 19.76.

Man muß demnach die Existenz von 3 verschiedenen Disulfosäuren annehmen. Diese abweichenden Ergebnisse bei der Nacharbeitung der Versuche von Schultz und Hauenstein werden auf das nur technisch reine Ausgangsmaterial zurückzuführen sein. Die Autoren haben offenbar ein technisches Produkt von anderer Zusammensetzung verarbeitet.

Sulfurierung von 3-Nitro-carbazol. 5g Nitrocarbazol werden mit 25 ccm Schwefelsäure von 53° Bé (67%) auf 130—140° bis zur Lösung erhitzt, gleichzeitig scheidet sich eine pechartige Masse aus. Das Filtrat, auf Bariumsulfat verarbeitet, gibt eine gelbe amorphe Masse.

0.928 g Sbst.: 0.3832 g $BaSO_4$. — 0.1554 g Sbst.: 0.1270 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_6N_2O_8S_2Ba$. Ber. Ba 26.95, S 12.62.

Gef. » 24.3, » 11.22.

Die schlecht stimmenden Werte zeigen wenigstens, daß eine Monosulfosäure nicht entstanden sein kann, diese würde 19.1% Barium und 8.9% Schwefel enthalten müssen.

Bei der Reduktion der Nitrocarbazolsulfosäure nach Claisen konnte ein silbergraues Kaliumsalz erhalten werden:

0.1436 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{12}H_7N_2K_2S_2O_6$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.4.

N-Phenyl-phenylenazimid-*p*-sulfosäure. Diese Säure gewannen wir ausgehend vom Chlorbenzol: Die *m*-Nitro-*p*-chlorbenzolsulfosäure wurde mit Anilin in die *o*-Nitrodiphenylamin-*p*-sulfosäure verwandelt, diese reduziert. Die *o*-Amidodiphenylamin-*p*-sulfosäure wird in der Literatur als nur in undeutlichen Krystallen erhältlich beschrieben. Wir erhielten schwach violette Nadelchen. Durch Diazotierung entstand eine rote, nicht kuppelnde Lösung. Beim Eindampfen schied sich eine bräunliche, nicht krystallinische Substanz aus, die beim Erhitzen auf dem Platinblech aufschwillt und eine graue, irisierende Masse hinterläßt.

0.1504 g Sbst.: 17.8 ccm N (15°, 757 mm). — 0.1514 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 757 mm). — 0.1488 g Sbst.: 0.1090 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9N_3SO_3$ (Azimid). Ber. N 15.27, S 11.63.

Gef. » 13.8, 14.13, » 10.6.

Bei höherem Erhitzen auf 390—340° erhält man unter Verpuffung ein Sublimat von Carbazol.

Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule zu Darmstadt.