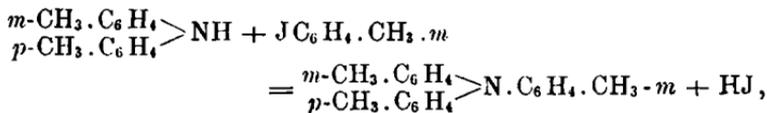


0.1135 g Sbst.: 0.3638 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.2104 g Sbst.: 9.0 ccm N (16°, 766 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 87.81, H 7.32, N 4.88.

Gef. » 87.42, » 7.17, » 5.04.

Wie aus der Analyse und den Eigenschaften der Verbindung, die große Ähnlichkeit mit Triphenylamin zeigt, hervorgeht, liegt ein Tritolyllamin vor. Und da ein solches Produkt nur über die Vorstufe des aus der gleichen Reaktion hervorgehenden *m,p*-Ditolyllamins durch weitere Einwirkung von *m*-Jodtoluol entstanden sein kann:



ist diese tertiäre Base *m,m,p*-Tritolyllamin.

*m,m,p*-Tritolyllamin ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht bis ziemlich leicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln, und wird am besten aus Alkohol und Eisessig kristallisiert. Die Lösung in kaltem Vitriolöl ist hellgrün; beim Erwärmen der Lösung geht die Farbe über blau (60°) in sattes Olivgrün (150°) über. Die Lösung in Eisessig wird durch konzentrierte Salpetersäure hellgrün, beim Erwärmen zuerst gelb, dann rot. Die Base verbindet sich, wie zu erwarten, nicht mit Chlorwasserstoff; ihre ätherische Lösung bleibt beim Einleiten dieses Gases klar und hinterläßt beim Eindunsten die freie Base.

Graz, im April 1911.

## 168. R. Scholl und Werner Neovius: Einführung mehrerer Phthalsäure-Reste in aromatische Verbindungen.

### IV<sup>1)</sup>. Versuche mit Carbazol.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

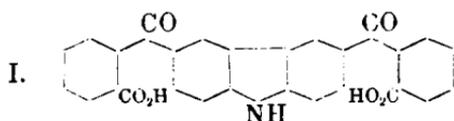
(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

Carbazol reagiert mit Phthalsäure und Aluminiumchlorid mit oder ohne Verwendung von Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln schon bei mäßiger Temperaturerhöhung, ähnlich dem Thianthren und Thiodiphenylamin<sup>2)</sup>, unter Bildung einer Carbazol-diphthaloylsäure, der man im Hinblick auf die bekannte Tatsache, daß in das Carbazol eintretende Substituenten in erster Linie die *para*-Stellungen zum Stick-

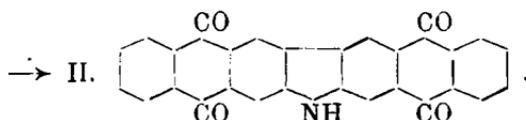
<sup>1)</sup> 3. Mitteilung voranstehend.

<sup>2)</sup> Scholl und Seer, vorangehende Mitteilung.

stoff aufsuchen, die Struktur einer *Carbazol-3.6-diphthaloylsäure* (I) zu schreiben muß<sup>1)</sup>. Diese Säure läßt sich durch Vitriolöl leicht zu einem Diphthaloyl-carbazol kondensieren. Der Umstand, daß Substituenten beim Eintritt in Diphenyl in erster Linie die *para*-Stellungen zur Diphenylbindung aufsuchen, läßt die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß beim Übergang der Carbazol-diphthaloylsäure in Diphthaloyl-carbazol die Carboxyle in die *para*-Stellungen zur Diphenylbindung eingreifen, das Diphthaloyl-carbazol also der Formel II mit linearer Anellierung entspricht.



Carbazol-3.6-diphthaloylsäure.



lin. (2.3.6.7-)Diphthaloyl-carbazol.

Das in goldgelben Nadeln krystallisierende, lineare Diphthaloyl-carbazol zieht aus seiner alkalischen Hydrosulfitküpe auf ungebeizte Pflanzenfaser, eine Eigenschaft, die aus dem Grunde bemerkenswert ist, weil sie dem lin. Diphthaloyl-thiodiphenylamin fehlt<sup>2)</sup>. Diphthaloylcarbazol zeigt in amorpher Form, z. B. aus konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser gefällt, ebenso wie seine gelben Ausfärbungen schon mit kalter, verdünnter Natronlauge einen Farbenumschlag nach braun, der durch Wasserbehandlung wieder rückgängig gemacht wird. Es ist somit, infolge des Einflusses der 4 Carbonyle, eine stärkere Säure als Carbazol, das sich in verdünntem Natron nur in der Siedehitze spurenweise löst.

#### Carbazol-3.6-diphthaloylsäure. (Formel I.)

10 g Carbazol und 30 g Phthalsäureanhydrid, beide fein gepulvert, werden in 100 g Nitrobenzol allmählich mit 60 g Aluminiumchlorid versetzt — wobei beträchtliche Selbsterwärmung, begleitet von lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung, eintritt — und die Flüssigkeit zunächst 1½ Stdn. sich selbst überlassen, dann 7 Stdn. auf 60° erhitzt. Man trägt in salzsäurehaltiges Wasser ein,

<sup>1)</sup> Ganz sicher ist dieser Schluß nicht, da nach Goldschmiedt und Lipschitz (M. 25, 1167 [1904]) beim Fluoren der Phthalsäurerest in die *para*-Stellung zur Diphenylbindung eintritt.

<sup>2)</sup> Siehe die vorangehende Mitteilung.

treibt das Nitrobenzol mit Wasserdampf über und entfernt Aluminium und Phthalsäure durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand enthält neben Carbazol und der gesuchten Carbazol-*C*-diphthaloylsäure auch die von Stümmer<sup>1)</sup> als »*N*-Carbonylcarbazol-*o*-benzoesäure« beschriebene Carbazol-*N*-phthaloylsäure, die sich wie das entsprechende Produkt aus Thiodiphenylamin<sup>2)</sup>, durch siedende Natronlauge leicht verseifen läßt. Man kocht daher mit verdünnter Natronlauge, bis eine filtrierte Probe bei weiterem Kochen kein Carbazol mehr abscheidet, hält dann nach Zusatz von Tierkohle noch einige Zeit im Sieden, fällt die *C*-Phthaloylsäure aus dem kalten klaren Filtrate durch Salzsäure wieder aus und kocht den in der Hitze sich ölig zusammenballenden Niederschlag<sup>3)</sup> zur Wiederentfernung der durch die Verseifung entstandenen Phthalsäure mit Wasser aus. Die so in einer Ausbeute von 13 g entstandene rohe Carbazol-diphthaloylsäure ist grau; sie enthält u. a. etwas Monophthaloylsäure und wird zur Reinigung in möglichst wenig verdünntem Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit mit etwa 20 Raumteilen Wasser verdünnt und siedend mit wenig (etwa  $\frac{1}{4}$  der zur vollständigen Fällung als Magnesiumsalz nötigen Menge) Magnesiumsulfatlösung versetzt. Nach einigen Minuten fällt ein Teil der Säure als voluminöses Magnesiumsalz aus, das die Verunreinigungen mit sich reißt. Aus dem Filtrate fällt nun beim Ansäuern die Diphthaloylsäure in reiner Form als fast weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 300—301°. Für die Analyse wurde sie bei 170° getrocknet.

0.1244 g Sbst.: 0.3310 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O. — 0.3105 g Sbst.: 8.5 ccm N (26°, 754.5 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 72.57, H 3.67, N 3.02.  
Gef. » 72.57, » 3.86, » 3.02.

Dieselbe Säure erhält man zwar in weniger guter Ausbeute (aus 10 g Carbazol 4.4 g rohe Diphthaloylsäure) aber in reinerer Form, wenn man als Lösungsmittel statt Nitrobenzol Schwefelkohlenstoff anwendet und 14 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Rohsäure wurde hier zur Reinigung aus konzentrierter ammoniakalischer Lösung durch Bariumchlorid als hellgelbes Bariumsalz gefällt und daraus durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt.

Carbazol-3.6-diphthaloylsäure ist in den üblichen Mitteln schwer löslich bis unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in Nitrobenzol; in krystallinischer Form konnte sie nicht erhalten werden. In Alkalilauge, Ammoniak und Natriumcarbonat löst sie sich leicht mit lichtgelber Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure fuchsinrot; mit Wasser geht diese Farbe über braunrot über in gelb.

<sup>1)</sup> M. 28, 411 [1907]. Stümmer scheint auch eine *C*-Monophthaloylsäure in Händen gehabt zu haben. l. c. 414, Fußnote 1.

<sup>2)</sup> Scholl und Seer, vorangehende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Es ist eine häufige Erscheinung, daß weit über 100° schmelzende Phthaloylsäuren unter siedendem Wasser, offenbar infolge von Hydratation, zusammenschmelzen.

## lin. (2.3.6.7-)Diphthaloyl-carbazol. (Formel II.)

2 g Carbazol-3.6-diphthaloylsäure werden mit 90 g Vitriolöl 3 Stunden auf 90° und, da dann noch ziemlich viel halbkondensiertes alkalilösliches Produkt (Phthaloyl-carbazol-phthaloylsäure) vorhanden ist, noch 3 Stunden auf 100° erhitzt; die Schmelze wird in Wasser eingetragen und der Niederschlag mit ganz verdünntem Ammoniak (filtriert sonst zu langsam) ausgekocht. Der Rückstand (1.2 g) gibt an siedendes Nitrobenzol, worin er so gut wie unlöslich ist, dunkle Verunreinigungen ab, wird aber am einfachsten sofort aus siedendem Chinolin umkrystallisiert (2-stündiges Kochen mit 600 g Chinolin).

Man erhält die Verbindung so in goldgelben, glänzenden, kleinen Krystallnadeln, die mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther nachgewaschen werden.

Für die Analyse wurde bei 240—250° getrocknet.

0.1150 g Sbst.: 0.3340 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O. — 0.2055 g Sbst.: 6 ccm N (22.5°, 758.5 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 78.69, H 3.04, N 3.28.

Gef. » 79.20, » 3.40, » 3.29.

Diphthaloyl-carbazol ist ein außerordentlich beständiger Körper. Es wird erst beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur langsam zersetzt und ist bei 450° noch nicht geschmolzen. Es löst sich auch in hochsiedenden Mitteln außerordentlich schwer, am geeignetsten sind Pyridin und Chinolin. Die Lösung in Vitriolöl ist rotviolett. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit erhitzt, gibt es eine dunkelbraune Küpe, die auf ungebeizte Baumwolle zieht. Durch Wasser oder Säuren wird die Färbung gelb, durch Alkalilauge wieder braun (Salzbildung und Hydrolyse).

Graz, April 1911.

### 169. J. v. Braun: Die relative Festigkeit des Pyrrolidin-Ringes.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1911.)

Vor zwei Jahren<sup>1)</sup> habe ich eine Methode angegeben, die den Widerstand zu vergleichen gestattet, welchen stickstoffhaltige Ringe ihrer Aufspaltung und zwar der Aufspaltung durch Bromcyan entgegenbringen. Die Methode besteht darin, daß man bei zwei verschiedenen Ringen, in welchen zwei Valenzen des Stickstoffs im Ring verankert sind, die dritten Valenzen des Stickstoffs durch gleiche

<sup>1)</sup> B. 42, 2219 [1909].