

dem Verdampfen des Mittels als farbloser Rückstand. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther sehr schwer, in Essigester schwer löslich. Aus diesem krystallisiert sie in vierseitigen Tafeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen und auf Lackmus und Curcuma alkalisch reagieren.

54. Fritz Ullmann und Erich Illgen: Über Carbazole der Anthrachinon-Reihe.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Technologisch. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1914.)

Vor einiger Zeit haben R. Scholl und W. Neovius¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, daß durch Behandeln von Carbazol mit Phthalsäureanhydrid die Carbazol-3.6-diphthaloylsäure entsteht, aus der durch Einwirkung von Schwefelsäure das *lin.*-Diphthaloyl-carbazol hervorgeht. Das Produkt läßt sich verküpen, jedoch besitzt die Leukoverbindung nur eine geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwolle und die Färbungen sind alkali-empfindlich. Diese Empfindlichkeit gegen Alkali stimmt mit den Erfahrungen, die F. Ullmann und M. Sone²⁾ bei dem vom 2-Amino-anthrachinon sich ableitenden Anthrachinon-1.2-acridon gemacht haben, überein.

Da das von F. Ullmann und P. Ochsner³⁾ hergestellte isomere Anthrachinon-acridon diese Empfindlichkeit gegen Alkalien nicht zeigt, so versuchten wir Anthrachinon-carbazole, die sich vom 1-Amino-anthrachinon ableiten, synthetisch aufzubauen. Als beste Methode zur Herstellung derartigen Verbindungen eignete sich ein von C. Graebe und F. Ullmann⁴⁾ aufgefundenes Verfahren, das F. Ullmann in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern⁵⁾ zur Herstellung von zahlreichen Carbazolen vorzügliche Dienste leistete. Die Methode besteht darin, daß ganz allgemein Phenyl-aziminobenzol, sowie dessen Abkömmlinge stark erhitzt werden, wobei unter Abspaltung von Stickstoff Carbazole entstehen.

Dieses Verfahren haben wir nun auf die Anthrachinon-Reihe angewandt, und zwar hat R. Medenwald die ersten diesbezüglichen Versuche ausgeführt.

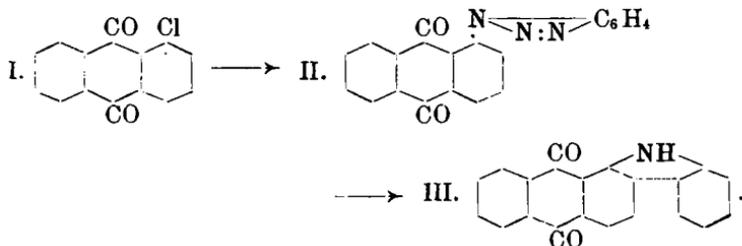
Für die Herstellung der Azimine haben wir auch eine neue Methode aufgefunden, die darin besteht, daß man 1-Chlor-anthrachinon

¹⁾ B. 44, 1250 [1911]. ²⁾ A. 380, 336 [1911].

³⁾ A. 381, 6 [1911]. ⁴⁾ A. 291, 16 [1896].

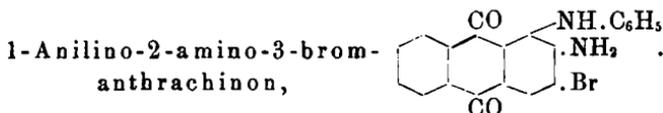
⁵⁾ B. 31, 1697 [1898]; A. 332, 82 [1904].

mit Aziminobenzol umgesetzt, wobei in vorzüglicher Ausbeute das entsprechende Anthrachinonyl-aziminobenzol entsteht:



Die isomere Verbindung läßt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Anilino-2-amino-anthraquinon-Derivate herstellen. Die Überführung der nach beiden Methoden gewonnenen Aziminoverbindungen in Carbazole bereitet anfangs ziemliche Schwierigkeiten und liefert sehr unbefriedigende Ausbeuten. Nach zahlreichen Versuchen fanden wir, daß sich die Umsetzung sehr gut unter Verwendung von Diphenylamin als Verdünnungsmittel ausführen läßt, wobei sofort völlig reine Carbazole entstehen. Die so hergestellten Carbazole sind orange gefärbt, lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe und liefern rote Küpen, aus denen Baumwolle in schwach gelben bis orangen Tönen angefärbt wird, die nicht alkaliempfindlich sind.

Experimenteller Teil.



7.6 g reines 1,3-Dibrom-2-amino-anthraquinon wurden mit 2 g Kaliumacetat und 76 g Anilin unter Rückfluß gekocht. Nach 15 Minuten färbte sich die anfangs braune Lösung rot und nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. Die heiße Masse wurde mit 75 ccm Alkohol versetzt, aufgeköcht und filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Kondensationsprodukt mit 150 ccm 50-proz. Essigsäure als dicker Krystallbrei ausgefällt. Ausbeute 7.6 g, d. s. 96.7% der Theorie. Schmp. 186°. Aus Alkohol erhält man lange, dunkelrote Nadeln vom Schmp. 208° (korr.).

0.1254 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 759 mm). — 0.2220 g Sbst.: 0.0974 g AgBr.

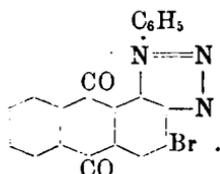
$C_{20}H_{13}O_2N_2Br$ (393.1). Ber. N 7.13, Br 20.34.

Gef. » 7.19, » 18.67.

1-Anilino-2-amino-3-brom-anthraquinon ist mit roter Farbe in Äther sehr schwer löslich, schwer in Alkohol, besser in Toluol und

in Eisessig, leicht in Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure wird blau gefärbt.

N-Phenyl-2.1-azimino-3-brom-anthrachinon,



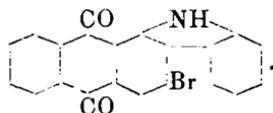
3 g Anilino-amino-brom-anthrachinon wurden in 45 ccm Eisessig heiß gelöst und unter Schütteln abgekühlt. Hierauf wurden 6 ccm Isoamylnitrit hinzugefügt und zur Beendigung der Reaktion aufgewärmt, wobei die rote Lösung sich aufhellte. Beim Erkalten schied sich das Azimid in schwach gelbgrün gefärbten Nadeln (2.45 g) vom Schmp. 309° ab, die zur weiteren Verarbeitung rein genug sind. Für die Analyse wurde ein Teil aus Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen von Chromsäure umkristallisiert und hierbei rein gelbe, bei 315—316° (korr.) schmelzende Nadeln erhalten.

0.0930 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{20}H_{10}O_2N_2Br$ (404.2) Ber. N 10.40. Gef. N 10.35.

Die Substanz ist in Äther und Alkohol unlöslich; sie wird schwer von Toluol und Eisessig mit gelber Farbe, leicht von siedendem Nitrobenzol aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird gelb gefärbt.

1.2-Phthaloyl-4-brom-carbazol,



Zur schwach siedenden Lösung von 4 g Diphenylamin wurde 1 g Azimid allmählich hinzugefügt, wobei unter lebhafter Stickstoffentwicklung Lösung erfolgte. Die rote Masse wurde nach einigen Minuten bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden erhitzt, dann heiß mit der 4-fachen Menge Alkohol versetzt und kurze Zeit aufgekocht. Hierbei schied sich das Phthaloyl-brom-carbazol (0.7 g, d. s. 73.4% der Theorie) in ziegelroten, glänzenden Krystallblättchen aus, die bei 290° schmelzen. Das Produkt ist außerordentlich rein und der Schmelzpunkt liegt nach dem Umlösen aus Toluol bei 304° (korr.).

0.1276 g Sbst.: 4 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1516 g Sbst.: 0.0752 g AgBr.

$C_{20}H_{10}O_2NBr$ (376). Ber. N 3.73, Br 21.26.

Gef. » 3.69, » 21.11.

Phthaloyl-brom-carbazol wird von Äther und Alkohol sehr schwer aufgenommen. Es ist schwer löslich in der Siedehitze, in Eisessig mit orange-gelber, leicht in Toluol mit gelber Farbe. Die kornblumenblaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett. Mit Hydrosulfit und Natronlauge erhält man eine rote Küpe, aus der Baumwolle in hellbraunen Tönen angefärbt wird.

Anthrachinonyl-aziminobenzol (Formel II).

5 g Chlor-anthrachinon, 3.15 g Aziminobenzol, 2.1 g Kaliumacetat, 0.1 g Kupferacetat wurden unter Zusatz von 30 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Hierbei färbte sich die gelbe Lösung allmählich etwas dunkler und es entwich durch das Kühlrohr Essigsäure. Nach Ablauf von $2\frac{1}{2}$ –3 Stunden wurden 50 ccm Alkohol heiß hinzugefügt, aufgeköcht, nach dem Erkalten filtriert, erst mit Alkohol und hierauf mit Wasser ausgeköcht. Der Rückstand wog 4.5 g und schmolz bei 253°. Aus der Mutterlauge wurden noch 0.2 g weniger reine Substanz gewonnen, was einer Gesamtausbeute von 70.15% entspricht.

Für die Analyse wurde das Anthrachinonyl-aziminobenzol aus Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle umgelöst und hierbei schwachgelbe, bei 269° (korr.) schmelzende Blättchen erhalten.

0.1800 g Sbst.: 19.3 ccm N (20.5°, 769 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N_3$ (325.2). Ber. N 12.92. Gef. N 12.61.

Das Produkt ist in Alkohol und Äther unlöslich, schwer löslich in Eisessig und krystallisiert daraus in gelben Nadeln. Toluol löst gut und Nitrobenzol sehr leicht. Konzentrierte Schwefelsäure wird gelb gefärbt.

1.2-Phthaloyl-carbazol (Formel III).

1 g Anthrachinonyl-azimino-benzol wurde in erhitztes Diphenylamin eingetragen, die rote Lösung bis zum Verschwinden der Stickstoffreaktion gekocht und heiß mit 15 ccm Alkohol versetzt. Hierbei schieden sich 0.7 g (77% der Theorie) Phthaloyl-carbazol in rotbraunen Nadeln aus, die bei 240° schmelzen und die zur völligen Reinigung mit Alkohol nochmals ausgeköcht wurden, wobei 0.6 g reines, bei 245° schmelzendes Carbazol hinterblieben. Aus Toluol krystallisiert es in schönen, ziegelroten, glänzenden Nadelchen, die bei 255° (korr.) schmelzen.

0.1441 g Sbst.: 0.4272 g CO_2 , 0.0522 g H_2O . — 0.1698 g Sbst.: 7.1 ccm N (21.5°, 766 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N$ (297). Ber. C 80.81, H 3.73, N 4.72.

Gef. » 80.85, » 4.14, » 4.87.

In der Siedehitze lösen Alkohol und Äther sehr schwer, Eisessig und Toluol leichter mit orangegelber Farbe. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich beim Abkühlen in sternförmig angeordneten Nadelchen ab. Konzentrierte Schwefelsäure wird blau gefärbt, beim Erwärmen wird die Lösung violett. Aus roter Küpe wird Baumwolle in schwach orangen Tönen angefärbt.