

rosetten. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, besitzt es den Schmp. 189—190°.

0.1068 g Sbst.: 14.1 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}N, C_6H_5O_7N_3$ . Ber. N 14.98. Gef. N 15.12.

#### N-Methyl-dihydro-chinaldin.

16 g Methyl-toluidin wurden mit 13.9 g  $\beta$ -Brom-propionacetal 6 Stdn. im Bombenrohr auf 250—260° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise, wie oben angegeben, aufgearbeitet. Nach dem Fraktionieren bei gewöhnlichem Druck wurde die Base als eine zwischen 252—260° siedende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.5 g erhalten.

0.0815 g Sbst.: 6.35 ccm N (26°, 761 mm).

$C_{11}H_{13}N$ . Ber. N 8.80. Gef. N 8.84.

Das Chlorhydrat der Base konnte ebenfalls, wie Freund<sup>11)</sup> angibt, nur ölig erhalten werden.

Das Pikrat dagegen fiel nach tagelangem Stehen in ganz geringer Menge in Form kleiner, gelber Rosetten und zeigte den Schmp. 148—150°.

#### N-Methyl-N-isopropyl-2-*al-o*-toluidin.

Bei dem eben beschriebenen Versuch konnten außerdem noch 2 g einer bei 283—288° siedenden Base isoliert werden, die sich nach ihrer Analyse und der ihres Pikrats als das oben genannte Zwischenprodukt erwies. Der Aldehyd-Charakter der Base wurde dadurch bewiesen, daß dieselbe in ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung sogleich einen starken Silber-spiegel erzeugte.

0.0703 g Sbst.: 4.8 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{11}H_{15}ON$ . Ber. N 7.91. Gef. N 7.93.

Das Pikrat besitzt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, den Schmp. 152—153°.

0.0716 g Sbst.: 8.5 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{11}H_{15}ON, C_6H_5O_7N_3$ . Ber. N 13.79. Gef. N 13.72.

### 98. Hans Lindemann: Zur Chemie des Carbazols.

[Aus d. Chem. Insitut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

In der Reihe des Carbazols sind drei Mononitroderivate bekannt. Als Hauptprodukt entsteht bei seiner Nitrierung immer eine Verbindung vom Schmp. 214<sup>01)</sup>. Für sie hat Ullmann<sup>2)</sup> die 3-Stellung der Nitrogruppe nachgewiesen, indem er die Identität ihres Reduktionsproduktes mit einem synthetisch dargestellten 3-Amino-carbazol feststellte. Von den beiden anderen in der Literatur erwähnten Nitrokörpern wird das eine (Schmp. 164<sup>0</sup>) meist als 1-Nitroderivat angesprochen<sup>3)</sup>, obgleich die 1-Stellung keineswegs bewiesen ist, während das andere (Schmp. 187<sup>0</sup>) überhaupt nur ganz kurz erwähnt wird<sup>4)</sup>. Mit der Konstitutionsaufklärung dieser Isomeren bin ich seit geraumer Zeit beschäftigt. Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Stevens und Tucker<sup>5)</sup> veranlaßt mich, schon jetzt einige

<sup>11)</sup> B. 37, 4672 [1904], 42, 1109 [1909].

<sup>2)</sup> Ch. Z. Rep. 20, 190 [1896]; B. 34, 1673 [1901], 42, 3797 [1909].

<sup>3)</sup> A. 332, 99 [1904]. <sup>3)</sup> B. 42, 3797 [1909].

<sup>4)</sup> Ch. Z. Rep. 20, 190 [1896]. <sup>5)</sup> Soc. 123, 2140, C. 1923, II 1523.

Resultate meiner Untersuchungen bekannt zu geben, obgleich diese noch nicht abgeschlossen sind.

Von den gebräuchlichen Darstellungsweisen für das 3-Nitro-carbazol liefert die von Stein<sup>6)</sup> das reinste Material und die besten Ausbeuten; er gewinnt durch Einwirkung von nitrosen Gasen auf das Carbazol die 3-Nitro-9-nitroso-Verbindung, die sich leicht in das 3-Nitro-carbazol überführen läßt. Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß bei wechselnder Zusammensetzung des nitrosen Gasgemisches leicht höher nitrierte Produkte entstehen. Ich führte deshalb das Carbazol mittels Natriumnitrits in die 9-Nitroso-Verbindung über und nitrierte diese mit der berechneten Menge Salpetersäure, ohne sie zu isolieren. Bei der Abspaltung der Nitrosogruppe erhielt ich neben viel 3 Nitro-carbazol (70—75<sup>o</sup>, der Theorie) eine wesentlich kleinere Menge des Isomeren vom Schmp. 187<sup>o</sup> (etwa 4%). In dieser Verbindung liegt nach den bisherigen Ergebnissen einer Untersuchung des Hrn. Werther im hiesigen Institut<sup>7)</sup>, über die demnächst berichtet werden soll, das 1-Nitro-carbazol vor. Die bisher als 1-Nitrokörper angesprochene Verbindung vom Schmp. 164<sup>o</sup> kann also nur das 2- oder 4-Derivat sein.

Während sich das Carbazol in Lösung nicht alkylieren läßt, werden nach meinen Feststellungen sowohl seine halogenierten als auch die nitrierten Derivate in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Alkylsulfat in die *N*-Alkylderivate übergeführt. Die von mir auf diesem Wege aus dem Nitro-carbazol vom Schmp. 214<sup>o</sup> gewonnene Nitro-äthyl-Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften nicht überein mit dem von Delétra und Ullmann<sup>8)</sup> synthetisch hergestellten und als 3-Nitro-*N*-äthyl-carbazol angesprochenen Produkt<sup>9)</sup>. Damit besteht aber ein Gegensatz zwischen den Ergebnissen dieser und dem Resultat der Ullmannschen Synthese des 3-Amino carbazols<sup>10)</sup>. Dieser Umstand veranlaßte mich, beide einer Nachprüfung zu unterziehen. Ullmanns Angaben über die Darstellung des 3-Amino-carbazols durch Stickstoff-Abspaltung aus dem 1-Phenyl-5-amino-benzotriazol kann ich in allen wesentlichen Punkten bestätigen. Das synthetische Produkt stimmt in allen Eigenschaften, auch in denen der Acetyl- und Benzoylverbindungen, mit dem Reduktionsprodukt des Nitro-carbazols vom Schmp. 214<sup>o</sup> überein. Für dieses liegt also die 3-Stellung des Substituenten sicher fest. Dagegen gelang es mir trotz vieler Bemühungen nicht, gemäß den Angaben Delétras und Ullmanns aus dem 2-Amino-4-nitro-*N*-äthyl-diphenylamin über die Diazoniumverbindung den von ihnen beschriebenen und als 3-Nitro-*N*-äthyl-carbazol angesprochenen Stoff zu erhalten. Der Versuch, die Reaktion an dem entsprechenden *N*-Methyl-diphenylamin-Abkömmling zu verwirklichen, schlug gleichfalls fehl.

Die Reduktion der Nitro-carbazole mit Natriumhydrosulfit oder der am Stickstoff alkylierten mit Zinnchlorür-Eisessig führt glatt zu den zugehörigen Aminen. Diese liefern bei der Oxydation in saurer Lösung blaue Farbstoffe.

<sup>6)</sup> B. 34, 1677 [1901].      <sup>7)</sup> Dissertat., Braunschweig, Juli 1923.

<sup>8)</sup> Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 17, 90 [1904].

<sup>9)</sup> Auf diese Tatsachen weisen auch Stevens und Tucker (l. c.) hin.

<sup>10)</sup> A. 332, 99 [1904].

### Beschreibung der Versuche.

#### Nitrierung des Carbazols.

50 g Carbazol werden in 400 ccm Eisessig suspendiert und durch Erhitzen bis zum beginnenden Sieden teilweise in Lösung gebracht. Nachdem die Flüssigkeit etwas wieder abgekühlt ist, werden ohne weiteres Erwärmen in kleinen Portionen 21 g Natriumnitrit unter ständigem Umschütteln zugegeben. Das Nitrit soll sich sofort zersetzen, ohne daß die Flüssigkeit zu heiß wird. Sie darf während der gesamten Nitrosierung und anschließenden Nitrierung nicht ins Sieden geraten.

Ist alles Nitrit eingetragen, so werden unter Umschütteln tropfenweise 83 ccm eines Gemisches gleicher Teile Salpetersäure (D.1.4) und Eisessig zugegeben. Jeder Überschuß an Salpetersäure ist zu vermeiden. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung grünlich-gelber Krystalle; am Ende der Nitrierung hat die ganze Flüssigkeit breiartige Konsistenz angenommen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen.

Das so erhaltene 3-Nitro-9-nitroso-carbazol läßt sich aus viel Alkohol oder Essigester umkrystallisieren. Durch heißen Eisessig wird es zersetzt. Zur Weiterverarbeitung auf die Nitro-carbazole ist das Rohprodukt genügend rein. Es wird mit einer Mischung von 500 ccm Alkohol und 200 ccm 40-proz. Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht und die tief blaurote Lösung unter Umrühren in viel Wasser filtriert. Das 3-Nitro-carbazol scheidet sich in gelben Flocken aus; es ist durch annähernd 2% eines Isomeren verunreinigt. Das gesamte Rohprodukt (52 g) wird aus 750 ccm Eisessig umkrystallisiert. Geht es nicht völlig in Lösung, so ist nebenher Dinitro-carbazol entstanden. Die Salpetersäure war zu stark oder die Temperatur bei der Nitrosierung oder Nitrierung zu hoch. Aus der Eisessig-Lösung scheiden sich 40—45 g reines 3-Nitro-carbazol aus. Nach dem Absaugen fällt aus der Mutterlauge das Isomere.

Den Schmelzpunkt des wiederholt aus Eisessig umkrystallisierten 3-Nitro-carbazols fand ich zu 214° (unkorr.). Das Isomere krystallisiert aus wenig Eisessig in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 187°. Es löst sich in alkohol. Alkali gleichfalls mit blauroter Farbe.

#### 3-Nitro-9-methyl-carbazol.

7 g 3-Nitro-carbazol werden mit 100 ccm Alkohol und 100 ccm 20-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und durch den Rückflußkühler allmählich mit Dimethylsulfat versetzt. Ist die tiefblaurote Farbe der Lösung in gelb umgeschlagen, so wird durch Zusatz von etwas Lauge wieder alkalisch gemacht; dabei bildet sich, solange noch unverändertes 3-Nitro-carbazol vorhanden ist, sofort die blaurote Lösung seines Alkalisalzes zurück. Man erhitzt nochmals mit etwas Dimethylsulfat, bis auf erneute Zugabe von Alkali die gelbe Färbung bestehen bleibt. Das ausgeschiedene gelbe Produkt wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Strohgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 173°. Die Verbindung gibt mit alkohol. Alkali keine Färbung.

0.1528, 0.1070, 0.1820 g Sbst.: 0.3852, 0.2699, 0.4606 g CO<sub>2</sub>, 0.0613, 0.0123, 0.0725 g H<sub>2</sub>O. — 0.2408 g Sbst.: 26.20 ccm N (14°, 749 mm). — 0.0940 g Sbst.: 10.1 ccm N. — 0.1111 g Sbst.: 11.9 ccm N<sup>11</sup>).

<sup>11</sup>) Die Angaben über Druck und Temperatur sind für diese und die folgenden N-Bestimmungen bei einem Umzuge bedauerlicherweise verloren gegangen.

$C_{13}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 69.00, H 4.46, N 12.39.  
Gef. » 68.78, 68.82, 69.04, » 4.49, 4.48, 4.46, » 12.60, 12.60, 12.57.

### 3-Nitro-9-äthyl-carbazol

wird auf entsprechende Weise wie die Methylverbindung mit Bromäthyl oder besser Diäthylsulfat erhalten. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 128°. Gibt mit alkohol. Alkali ebenfalls keine Färbung. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer löslich in Benzin.

0.1092, 0.1045 g Sbst. 0.2781, 0.2674 g  $CO_2$ , 0.0469, 0.0506 g  $H_2O$ . 0.1318 g 14.1 ccm N. — 0.1242 g Sbst.: 13.1 ccm N.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ . Ber. C 69.99, H 5.03, N 11.66.  
Gef. 70.38, 69.82, 4.81, 5.41, » 12.10, 12.05.

### 3-Amino-9-methyl-carbazol.

3-Nitro-9-methyl-carbazol wird mit Zinnchlorür-Eisessig-Lösung gut verührt und bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das grüngrau gefärbte Zinnsalz abgesaugt, mit Alkohol angerieben und mit viel Natronlauge übergossen. Die ausgeschiedene freie Base wird abgesaugt, getrocknet und wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Grauweiße Nadelchen vom Schmp. 174°, die sich an der Luft leicht rötlich färben. Unlöslich in Benzin, leicht löslich in Alkohol oder Eisessig. Mit Mineralsäuren bildet das Amin in Wasser lösliche Salze.

0.1797, 0.1523 g Sbst.: 0.5232, 0.4439 g  $CO_2$ , 0.1003, 0.0858 g  $H_2O$ . — 0.1249 g Sbst. 15.59 ccm N. — 0.1358 g Sbst.: 16.98 ccm N.

$C_{13}H_{12}N_2$ . Ber. C 79.55, H 6.16, N 14.30.  
Gef. » 79.34, 79.41, 6.24, 6.30, » 14.42, 14.51.

Acetylverbindung wird durch gelindes Erhitzen desamins mit Acetanhydrid bereitet. Löslich in Eisessig. Aus Benzol weiße Nadelchen vom Schmp. 210°.

0.1582 g Sbst.: 0.4367 g  $CO_2$ , 0.0874 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}ON_2$ . Ber. C 75.60, H 5.92. Gef. C 75.31, H 6.18.

Benzoylverbindung entsteht beim Schütteln der warmen alkohol. Lösung desamins mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von etwas Kalilauge. Aus verd. Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 211°, die sich leicht bläulich färben. Löslich in Benzol oder Eisessig, unlöslich in Benzin.

0.1821 g Sbst.: 0.5322 g  $CO_2$ , 0.0949 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{16}ON_2$ . Ber. C 79.99, H 5.37. Gef. C 79.72, H 5.83.

### 3-Amino-9-äthyl-carbazol.

Wird aus der zugehörigen Nitroverbindung erhalten, wie oben beim 3-Amino-9-methyl-carbazol beschrieben. Ist in Alkohol leichter löslich als die entsprechende Methylverbindung. Aus Benzin weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 113–114°, die sich leicht rötlich färben.

0.1224, 0.1554 g Sbst.: 0.3590, 0.4565 g  $CO_2$ , 0.0747, 0.0952 g  $H_2O$ . 0.1642 g Sbst. 18.92 ccm N. — 0.1232 g Sbst.: 14.38 ccm N.

$C_{14}H_{14}N_2$ . Ber. C 79.95, H 6.71, N 13.33.  
Gef. » 80.02, 80.14, 6.83, 6.86, 13.46, 13.25.

Acetylverbindung. Darstellung wie oben. Aus verd. Alkohol bläulich-weiße Nadelchen vom Schmp. 190°. Unlöslich in Benzin, löslich in Eisessig.

0.1303 g Sbst.: 0.3641 g  $CO_2$ , 0.0771 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{16}ON_2$ . Ber. C 76.19, H 6.35. Gef. C 76.23, H 6.62.

Benzoylverbindung. Darstellung wie oben. Aus Benzol weiße Nadeln vom Schmp. 180°. Schwer löslich in Benzin, leicht in Eisessig.

0.0923 g Sbst.: 0.2703 g  $CO_2$ , 0.0496 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{18}ON_2$ . Ber. C 80.22, H 5.77. Gef. C 80.05, H 6.01.

### 2-Amino-4-nitro-*N*-methyl-diphenylamin.

25 g der entsprechenden Dinitroverbindung<sup>12)</sup> werden mit 500 ccm Alkohol und einer Lösung von 25 g Natriumsulfid in 50 ccm Wasser erhitzt. Nach einstündigem Kochen gießt man die tiefrote Flüssigkeit in Wasser. Die ausgeschiedene Nitro-amino-Verbindung wird nach dem Abfiltrieren mit heißer verd. Schwefelsäure ausgezogen. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in großen goldgelben Krystallen aus. Aus ihm erhält man mit wäßrigem Ammoniak die freie Nitro-amino-Verbindung als roten, krystallinen Stoff vom Schmp. 76°. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit verd. Mineralsäuren erhält man die zugehörigen Salze. Sie werden beim Erwärmen mit Wasser hydrolytisch gespalten.

### 2 [Phenyl-methyl-amino]-5-nitro-benzoldiazonium-nitrat.

Diazotiert man die oben beschriebene Nitro-amino-Verbindung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so erhält man eine klare Lösung des entsprechenden Diazoniumsalzes. Verwendet man aber einen Überschuß an Nitrit, so scheiden sich nach einigem Stehen große Mengen gelber Nadeln aus. In ihnen liegt nach der Analyse<sup>13)</sup> das Diazoniumnitrat vor. Demgemäß erhält man den gleichen Körper, wenn man die Nitro-amino-Verbindung in verdünnt salpetersaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Das Diazoniumnitrat ist so beständig, daß man es aus Alkohol oder Wasser umkrystallisieren kann, wenn man langes Kochen vermeidet. Beim Erhitzen verpufft es bei etwa 118°.

0.2074 g Stbst.: 38.0 ccm N. — C<sub>13</sub> H<sub>11</sub> O<sub>5</sub> N<sub>5</sub>. Ber. N 22.10. Gef. N 22.00.

Alle Versuche, dieses Diazoniumnitrat oder die Lösungen der Salze anderer Mineralsäuren zu verkochen, lieferten unter den verschiedensten Bedingungen, auch bei Anwesenheit von Kupfersalzen oder Kupferpulver, weder das zugehörige Phenol noch das entsprechende 3-Nitro-*N*-methyl-carbazol.

## 99. K. Dachlauer und Chr. Thomsen: Über eine einfache Halogen-Bestimmungsmethode durch Verbrennung im Sauerstoff-Strom über Platin-Asbest.

(Eingegangen am 16. November 1923.)

Gelegentlich der Untersuchung chlorierter Benzol-Derivate benötigten wir eine einfache und sehr rasch ausführbare Chlor-Bestimmungsmethode.

Die wegen der Benutzung eines Einschlußrohres unhandliche und zeitraubende Ausführung der Carius-Bestimmung veranlaßte schon Klason<sup>1)</sup>, sie so zu verändern, daß für diese allgemein anwendbare Methode ein offnes Rohr genügt. Aber unhandlich bleibt sie wegen der Verwendung von rauchender Salpetersäure selbst noch in der von Chiffon S. Leonard<sup>2)</sup> verbesserten Form. Zweifellos sind auch hier die bei Verwendung eines einfachen Rohres auftretenden, weiter unten erwähnten Schwierigkeiten zu befürchten.

Leider wird bei der wegen ihrer Einfachheit und schnellen Ausführbarkeit in der Technik häufig angewandten Kalk-Methode<sup>3)</sup> die Genauigkeit der Titration durch

<sup>12)</sup> J. pr. [2] 68, 255 [1903].    <sup>13)</sup> Die Substanz ist mit viel CuO zu mischen.

<sup>1)</sup> B. 20, 3065 [1887].    <sup>2)</sup> Am. Soc. 45, 255.

<sup>3)</sup> Hans Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, I. Bd.: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 253 [1922].