

**260. Hans Lindemann und Friedrich Werther:
Synthese des 1-Amino-carbazols.**

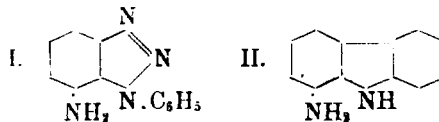
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 19. Juni 1924.)

In der Reihe des Carbazols sind bisher drei Monoaminderivate beschrieben, von denen zwei synthetisch erhalten wurden: das 3-Amino-carbazol vom Schmp. 256⁰¹⁾ und das durch Destillation des Diphenylins gewonnene 2-Amino-carbazol vom Schmp. 238⁰²⁾. Das dritte wurde durch Reduktion der als 1-Nitro-carbazol³⁾ bezeichneten Verbindung dargestellt und soll bei 230⁰ schmelzen⁴⁾. Es wird im Schrifttum demgemäß meist als 1-Amino-carbazol angesprochen. Um die Stellung der Aminogruppe sicher festzulegen, wünschten wir es synthetisch zu gewinnen.

Schon Borsche und Rantscheff⁵⁾ haben seine Darstellung nach dem Ullmannschen Verfahren versucht, gelangten aber nicht zum Ziele. Sie erhielten aus dem 2,6-Dinitro-1-chlorbenzol über das 2,6-Dinitro-diphenylamin und die zugehörige Nitro-amino-Verbindung das 1-Phenyl-7-nitro-benzotriazol; bei dem Versuch aber, diesen Nitrokörper zum entsprechenden Amin (I) zu reduzieren, bekamen sie nicht einheitliche, zum Teil chlorhaltige Produkte, so daß sie mit Rücksicht auf das nicht leicht zugängliche 2,6-Dinitro-1-chlorbenzol ihre Versuche aufgaben.

Auch wir erhielten bei der Reduktion des Nitro-triazols mit Zink und Säuren Gemische, konnten aber das gesuchte Amin durch Reduktion der festen Nitroverbindung mit Zinnchlorür-Salzsäure rein und in guter Ausbeute erhalten. Das Amino-triazol spaltet beim Erhitzen seiner Paraffin-Lösung auf etwa 300⁰ lebhaft Stickstoff ab und geht in mäßiger Ausbeute in das 1-Amino-carbazol (II) über. Dieses synthetische 1-Amino-carbazol schmilzt bei 193⁰, also erheblich niedriger als die bekannten Amino-carbazole. Dagegen erwies es sich als identisch mit dem noch nicht beschriebenen Reduktionsprodukt des in der Literatur einmal kurz erwähnten Nitro-carbazols vom Schmp. 187⁰⁶⁾, das Lindemann als Nebenprodukt bei der Nitrierung des *N*-Nitroso-carbazols kürzlich erhielt⁷⁾. Dieser Stoff ist also das wahre 1-Nitro-carbazol. Die bisher als 1-Nitro-carbazol angesprochene Verbindung vom Schmp. 164⁰ kann demnach nur das 2- oder 4-Nitroderivat sein.



Beschreibung der Versuche.

1-Nitro-carbazol.

Die Darstellung des 1-Nitro-carbazols wurde bereits von Lindemann⁸⁾ beschrieben. Es schmilzt bei 187⁰, krystallisiert aus Benzol oder Eisessig in langen, gelben Nadeln und ist in Benzin sehr schwer löslich. In Schwefelkohlenstoff löst es sich erheblich leichter als die isomere 3-Nitroverbindung. Im Gegensatz zu dieser gibt es mit Natriumnitrit in Eisessig-Lösung keine *N*-Nitrosoverbindung.

1) A. 332, 97 [1904].

2) B. 24, 306 [1891].

3) B. 42, 3797 [1909].

4) B. 42, 3798 [1909].

5) A. 379, 166 [1911].

6) Ch.-Z. Rep. 20, 190 [1896].

7) B. 57, 555 [1924].

8) B. 57, 555 [1924].

0.1038 g Sbst.: 0.2582 g CO₂, 0.0378 g H₂O.

C₁₂H₈O₂N₂. Ber. C 67.92. H 3.77. Gef. C 67.86. H 4.09.

1-Phenyl-7-amino-benzotriazol (I).

5 g 1-Phenyl-7-nitro-benzotriazol⁹⁾ werden im weiten Reagenzrohr mit konz. Salzsäure zu einem Teig angerührt und mit einer mäßig heißen Lösung von 15 g Zinnchlorür in wenig konz. Salzsäure versetzt. Beim Verreiben des Gemisches mit einem Glasstab tritt unter lebhafter Wärmebildung Reaktion ein. Dabei geht die rötlich gelbe Farbe der Nitroverbindung in Grau bis Weiß über. Nach beendeter Reaktion wird etwa mit der Hälfte des Volumens verd. Salzsäure versetzt und das schwer lösliche Zinndoppelsalz abgesaugt. In ihm ist meist ein kleiner Teil nicht angegriffener Nitroverbindung eingeschlossen. Aus dem Grunde wird in heißer verd. Salzsäure gelöst und in überschüssige Natronlauge filtriert. Dabei scheidet sich die freie Base in guter Ausbeute krystallin ab. Aus viel Benzin krystallisiert sie in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 163°. In Benzol ist sie erheblich leichter löslich.

0.1067 g Sbst.: 0.2963 g CO₂, 0.0470 g H₂O.

C₁₂H₁₀N₄. Ber. C 68.75, H 4.72. Gef. C 68.86, H 4.93.

Die Acetylverbindung bildet sich durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 166°.

1-Amino-carbazol (II).

1. Synthetische Darstellung (aus 1-Phenyl-7-amino-benzotriazol): Man löst ½ g Triazol im Reagenzrohr in 20 ccm flüssigem Paraffin unter allmählichem Erwärmen auf. Bei 280° etwa beginnt die Stickstoff-Entwicklung. Man hält die Temperatur 45 Min. auf 300°, steigert dann während weiterer 5 Min. auf 330° und läßt wieder abkühlen. Wenn das Paraffin — das bei der Reaktion braune Farbe annimmt — bis auf 50 oder 60° erkaltet ist, versetzt man mit dem 3—4-fachen Vol. Benzin. Dadurch wird das Amino-carbazol, meistens zunächst ölig, abgeschieden. Beim Verreiben mit einem Glasstab wird es fest. Man filtriert ab, entfernt das Paraffin durch Auswaschen mit Benzin, digeriert den Rückstand wiederholt mit kaltem Benzol, kocht nochmals mit wenig Benzol aus und löst ihn dann in der erforderlichen Menge siedenden Benzols. Nach Entfärbung mit etwas Tierkohle scheidet sich beim Erkalten das 1-Amino-carbazol in langen, verfilzten, weißen Nadeln vom Schmp. 193° aus. Sie lösen sich in Alkohol oder Eisessig schon in der Kälte spielend.

2. Darstellung durch Reduktion des 1-Nitro-carbazols: Man bringt 1 g 1-Nitro-carbazol in einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm Kalilauge (40-proz.) am Rückflußkühler in Lösung und versetzt die siedende, tief blaurot gefärbte Flüssigkeit so lange mit kalt gesättigter wäßriger Hydrosulfit-Lösung, bis Entfärbung eintritt. Dann wird in Wasser gegossen. Das Amin scheidet sich in weißen Flocken aus; es wird aus Benzol umkrystallisiert und zeigt in allen Punkten Übereinstimmung mit der nach dem 1. Verfahren dargestellten Verbindung. Beide geben keine

⁹⁾ Borsche, A. 379, 168 [1911], stellt die Nitroverbindung aus dem 2-Amino-6-nitro-diphenylamin in alkohol. Lösung bei 0° dar. Wir ziehen es vor, das Nitroamin (10 g) in Eisessig (70 g) zu lösen und in der Wärme allmählich mit Natriumnitrit (4 g) zu versetzen. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Nitro-triazol in schönen gelben Blättchen vom Schmp. 152—153° aus.

Schmelzpunkts-Depression miteinander und liefern die gleiche Acetylverbindung.

0.1082 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.0559 g H₂O.

C₁₂H₁₀N₂. Ber. C 79.12, H 5.49. Gef. C 79.10, H 5.78.

Acetylverbindung: Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat erhält man eine Diacetylverbindung. Sie läßt sich aus verd. Eisessig oder besser aus Benzol umkrystallisieren und schmilzt bei 186° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Diacetylverbindung wird auffallend schwer wieder verseift. Durch einstündiges Kochen mit 10-proz. alkohol. Kali wird sie nicht verändert; erst bei längerem Kochen mit 40-proz. Kali wird das Amin zurückgebildet. Da die am Carbazol-Stickstoff haftenden Säurereste sehr leicht wieder abgespalten zu werden pflegen, dürften beide Acetylreste am Amin-Stickstoff stehen.

Wir überzeugten uns, daß das aus 1-Nitro-carbazol gewonnene und das synthetische 1-Amino-carbazol die gleiche Diacetylverbindung liefern.

0.1287 g Sbst.: 0.3412 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 72.18, H 5.26. Gef. C 72.33, H 5.15.

261. Hermann Leuchs und Seizo Kanao: Über den Zerfall des Dihydro-brucinonsäure-azids (Über Strychnos-Alkaloide, XXXXIII).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 20. Juni 1924.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt¹⁾, daß sich der Abbau der Säure-azide von Curtius auch bei den Oxydationsprodukten des Brucins und ihren Derivaten verwenden läßt. Es konnte so aus dem Oxim der Brucinonsäure C₂₃H₂₅O₅N₂ auf dem Wege über Ester, Hydrazid und Azid durch Verkochen ein Körper C₂₁H₂₃O₆N₂ gewonnen werden, der als das Hydrat eines Ketoxims erscheint, das sich vom Brucinolon, C₂₁H₂₃O₅N₂, durch Austausch von :CH(OH) gegen :C(:N.OH) ableitet. Es fragt sich nun, ob wirklich diese vermutete Beziehung der zwei Körper besteht. Die Voraussetzung dafür wäre, daß die Spaltung der Brucinolsäure in Glykolsäure und Brucinolon und der Abbau des Brucinonsäure-oxim-azids dieselben beiden C-Atome des Brucin-Skeletts entfernt. Leider ist weder bei der Brucinonsäure noch bei ihrem Oxim eine Spaltung durch Lauge möglich gewesen, so daß hier keine auf den verschiedenen Wegen gewonnene Produkte verglichen werden konnten.

Wir haben deshalb den Azid-Abbau zunächst bei der Dihydro-brucinonsäure versucht, die durch *n*-Lauge bei 100° glatt zu Iso-brucinolon und Glykolsäure aufgespalten²⁾ wird.

Die Darstellung des Hydrazids aus dem früher beschriebenen Dihydro-brucinonsäure-äthylester³⁾ bot keine Schwierigkeiten. Mit 1 Mol. salpetriger Säure lieferte es in salzsaurer Lösung 75% des Azids, das in feinen Nadeln auskrystallisierte. Beim Erhitzen mit Wasser bis auf 100° entwickelte es Gas (N₂ + CO₂), und es trat ein Geruch nach Formaldehyd und Stickstoffwasserstoffsäure auf. Um die zurückgebildete Dihydrosäure (25%) zu binden, versetzte man mit Bicarbonat und erhielt durch Ausziehen mit Chloroform 25% krystallinisches Produkt. Es ließ sich aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren und seine Analyse ergab die Formel C₂₁H₂₄O₆N₂ eines Iso-brucinolon-hydrats. Es war jedoch nicht identisch mit dem aus Iso-brucinolon und Salzsäure erhaltenen

¹⁾ B. 56, 1782 [1923].

²⁾ B. 45, 220 [1912].

³⁾ B. 56, 1784 [1923].