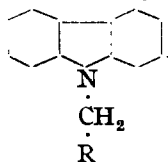


304. Reinhard Seka: Studien über Carbazol-Derivate (I).

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Laboratorium in Wien].

(Eingegangen am 30. Juli 1924.)

Der Imin-Wasserstoff des Carbazols wurde bis jetzt in erster Linie durch Alkyle, Aryle und Acyle substituiert, während das Studium jener Derivate, die den Imin-Wasserstoff durch einen Säurerest im Sinne des Formelbildes I substituiert haben, bis jetzt weniger Gegenstand der Untersuchungen gewesen ist.



I. R=COOH

II. R=COO.C₂H₅

III. R=CO.NH₂

IV. R=CO.NH.NH₂

V. R=CO.NH.N:CH.C₆H₅

VI. R=CO.NH.NH₂, HCl

VII. R=CO.N₃

VIII. R=NH.COO.C₂H₅

IX. R=OH

X. R=C(C₆H₅)₂OH

Der als Ausgangsmaterial benötigte Carbazol-9-essigsäureäthylester (II) wurde im wesentlichen nach den Angaben des D. R. P. 255304 dargestellt.

Die vom Carbazol-9-essigsäureäthylester ausgehende Untersuchung bewegte sich nun in zwei Richtungen. Es sollte einerseits die Umsetzungsfähigkeit dieses Körpers als Säureester studiert werden, um von den dabei erhaltenen Körpern sich das Ausgangsmaterial für Ringschlußversuche bereitzustellen; andererseits sollte danach gestrebt werden, zu Derivaten des β -Carbazolyl-9-äthylalkohols zu kommen, der das Ausgangsmaterial für Sulfatisierungsversuche darstellen sollte. Dies um so mehr, als bis jetzt bei Umsetzungsversuchen von Carbazol-kalium mit Äthylenbromid im Bombenrohr bei höheren Temperaturen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden konnten.

Die Umsetzungsversuche des Carbazol-9-essigsäureäthylesters waren, wie ihr näheres Studium ergab, durchaus die normalen: durch alkohol. Ammoniak konnte im Bombenrohr bei 120° leicht in befriedigender Ausbeute das Carbazol-9-essigsäureamid (III) gewonnen werden.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat im Bombenrohr bei 125° war das Carbazol-9-essigsäurehydrazid (IV) leicht darstellbar, das noch durch die Darstellung seiner Benzaldehydverbindung V näher identifiziert werden konnte.

Es wurde nun noch über das Chlorhydrat des Carbazol-9-essigsäurehydrazids (VI) das Azid VII dargestellt, das durch Verkochen mit absol. Alkohol in das Äthylurethan des Carbazolyl-9-methylamins (VIII) verwandelt wurde, das analog dem primären Reaktionsprodukt IX der Formaldehydeinwirkung auf Carbazol¹⁾ gebaut sein muß.

Wurde nun der Carbazol-9-essigsäure-äthylester der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid unterworfen, so konnte der Carbazolyl-9-diphenyläthylalkohol (X), ein wenn auch substituierter Vertreter der Carbazolyl-9-äthylalkohol-Reihe gewonnen werden.

Bei einigen dieser Verbindungen ist das Auftreten von Intensivfärbungen bei ihrem Auflösen in konz. Schwefelsäure bemerkenswert.

¹⁾ D. R. P. 256 757. G. Cohn: Die Carbazolgruppe, S. 59.

Die Publikation dieser Untersuchung erfolgte lediglich aus dem Grunde, weil vor kurzem von anderer Seite Untersuchungen über die Darstellung von hydrierten Carbazol-9-essigsäuren veröffentlicht wurden²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung des Carbazol-kaliums sei eine Methode, die es leicht in geringer Menge darzustellen erlaubt, erwähnt: Wird das feinpulverisierte Gemisch von Carbazol und Ätzkali (5 g Carbazol und 4 g Ätzkali, wobei vom Ätzkali ein ziemlicher Überschuß angewandt wird) in einer Eprouvette gut niedergeschmolzen, so bilden sich zwei Schichten, eine dunkle, oben aufschwimmende von Carbazol-kalium und eine lichtere von überschüssigem Alkali, da das Carbazol-kalium in überschüssigem Alkali unlöslich ist. Beide Schichten bleiben auch beim Erstarren scharf voneinander getrennt, daß sie nach dem Erkalten und der Zertrümmerung der Eprouvette leicht isoliert werden können.

Durch Nacharbeiten des D. R. P. 255304 konnten aus 20 g Carbazol-kalium durch Einwirkung von von 100 g frisch destilliertem Chloressigsäure-äthylester 15 Carbazol-9-essigsäureäthylester gewonnen werden. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde der überschüssige Chloressigsäure-äthylester zuerst mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand mit so viel Eisessig ausgekocht, daß der Carbazol-9-essigsäureäthylester vollständig in Lösung blieb, während das unverbrauchte Carbazol auskrystallisieren gelassen wurde. Der Carbazol-9-essigsäureäthylester wurde aus der essigsäuren Lösung durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser zur Abscheidung gebracht und zeigte die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Carbazol-9-essigsäureamid (III.).

1 g des Carbazol-9-essigsäureäthylesters wurde in einem Bombenrohr mit überschüssigem alkohol. Ammoniak übergossen und im zugeschmolzenen Rohr einen Tag stehen gelassen, was schon zur Ausscheidung eines weißen Niederschlages führte. Es wurde nun, um die Reaktion zu vervollständigen, 4 Stdn. im Bombenofen auf 120° erhitzt; beim Öffnen der Bombe begann aus der klaren gelblichen Lösung ein Körper auszukrystallisieren, der abfiltriert, mit alkohol. Ammoniak gewaschen und dann im Vakuum bei 80° getrocknet wurde.

Der Körper wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in wohlausgebildeten Nadeln erhalten, die bei 244° (unkorr.) unter schwacher Braunfärbung schmolzen. Er war unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Chloroform.

Die Analyse erweist ihn als das Carbazol-9-essigsäureamid:

5.54 mg Subst.: 15.25 mg CO₂, 2.65 mg H₂O. — 2.50 mg Subst.: 0.2724 ccm N (18°, 736 mm).

C₁₄H₁₂N₂O. Ber. C 74.97, H 5.39, N 12.53. Gef. C 75.09, H 5.35, N 12.38.

Carbazol-9-essigsäurehydrazid (IV).

1 g Carbazol-9-essigsäureäthylester wurde mit 10 g Hydrazinhydrat im Bombenrohr 4 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach dem Öffnen der Bombe wurde der weiße ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit wenig absol. Alkohol

²⁾ Soc. 123, 2399 ff.; C. 1924 I 330.

gewaschen und im Vakuum bei 70° getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt nicht über 258—258.5° (unkorr.). Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr wenig löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Aceton, leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

Die Analysen ergeben Werte, die dem Carbazol-9-essigsäurehydrazid entsprechen.

5.275 mg Subst.: 13.59 mg CO₂, 2.47 mg H₂O. — 5.30 mg Subst.: 0.8036 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₄H₁₃N₃O. Ber. 70.26, H 5.47, N 17.58. Gef. C 70.28, H 5.24, N 17.45.

Benzaldehydverbindung des Carbazol-9-essigsäurehydrazids (V).

0.13 g des Carbazol-9-essigsäurehydrazids wurden in absol. Alkohol gelöst und mit 6 Tropfen Benzaldehyd versetzt, 1/2 Stde. am Rückflußkühler gekocht und erkalten gelassen, was zur Abscheidung eines Niederschlages führt, der abfiltriert und im Vakuum bei 70° getrocknet wurde. Er ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in heißem Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigester und Pyridin, etwas schwerer löslich in heißem Benzol und Alkohol. Die Reinigung erfolgte durch Lösung in Eisessig und vorsichtige Fällung mit Wasser nach vorhergehendem Filtrieren. Er zeigte den Schmp. 267.5° (unkorr.).

Die Analysen stimmen auf die Benzaldehydverbindung des Carbazol-9-essigsäurehydrazids.

5.23 mg Subst.: 14.73 mg CO₂, 2.41 mg H₂O. — 4.01 mg Subst.: 0.4508 ccm N (19°, 734 mm).

C₂₁H₁₇N₃O. Ber. C 77.02, H 5.23, N 12.85. Gef. C 76.83, H 5.15, N 12.69.

Carbazol-9-essigsäurehydrazid-Chlorhydrat (VI).

0.7 g des Hydrazids werden in 50 ccm absol. Alkohol so weit es eben gehen mag, zu lösen versucht und in die abgekühlte Lösung 3/4 Stdn. ein Strom trocknen Chlorwasserstoffs hindurchgeleitet. Bald fällt aus der Lösung ein flockiger Niederschlag aus, der nach 3-stdg. Stehen abfiltriert wird. Er ist weiß und besteht aus kleinen, seidenglänzenden Krystallen, die bei 320° noch nicht geschmolzen sind.

Die Analyse erweist den Körper als das Carbazol-9-essigsäurehydrazid-Chlorhydrat.

4.39 mg Subst.: 0.5968 ccm N (21°, 747 mm).

C₁₄H₁₄ON₃Cl. Ber. N 15.26. Gef. N 15.51.

Carbazol-9-essigsäureazid (II).

0.5 g des Carbazol-9-essigsäurehydrazid-Chlorhydrats wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser aufzulösen versucht, was aber in geringem Maße gelang. Es wurde deshalb vom Unlöslichen abfiltriert und die Lösung unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit-Lösung versetzt, was zur Abscheidung eines weißen Niederschlages führte, der einmal durch Abfiltrieren, das andere Mal durch Ausschütteln mit Äther zur Isolierung gebracht werden konnte. Der durch Filtration gewonnene Niederschlag wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Urethans verwendet.

Das Carbazol-9-essigsäurehydrazid ist ein nicht sehr beständiger Körper; schon beim Stehenlassen seiner ätherischen Lösung tritt sein Zerfall ein, wobei es zur Abscheidung der in schönen Nadeln krystallisierenden Carbazol-9-essigsäure kommt. Auch beim Eindunstenlassen einer ätherischen Lösung konnte das Auftreten der Carbazol-9-essigsäure festgestellt werden.

5.58 mg Subst.: 15.21 mg CO₂, 2.62 mg H₂O.

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.68, H 4.90. Gef. C 74.37, H 5.17.

Carbazolyl-9-methylaminurethan (VIII).

0.1 g des Carbazol-9-essigsäureazids wurden in absol. Alkohol aufgelöst und 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, filtriert und noch siedendheiß mit so viel Wasser versetzt, bis eine ganz schwache Trübung auftrat. Beim Erkaltenlassen krystallisierte ein Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigt werden konnte. Nach dem Trocknen im Vakuum-exsiccator zeigte er den Schmp. 133.5⁰ (uncorr.). Er war unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Äther, Ligroin, leicht löslich in Aceton und in der Hitze in Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Pyridin. Hervorzuheben ist, daß der Körper sich mit intensiv dunkelblauer Farbe in konz. Schwefelsäure auflöst.

Die Analysen erweisen ihn als das Carbazol-9-methylaminurethan.

5.11 mg Subst.: 13.49 mg CO₂, 2.58 mg H₂O. — 5.305 mg Subst.: 14.01 mg CO₂, 2.80 mg H₂O. — 2.88 mg Subst.: 0.2656 ccm N (21⁰, 742 mm).

C₁₄H₁₁O₂N₂. Ber. C 71.70, H 6.01, N 10.45. Gef. C 72.00, 72.05, H 5.65, 5.90, N 10.43.

Carbazolyl-9-diphenyläthylalkohol (X).

7 g Brom-benzol, 1 g Magnesium (4-facher Überschuß) wurden mit 50 ccm absol. Äther zu einer Grignardschen Lösung vereinigt und, nachdem das Magnesium vollständig in Lösung gegangen war, mit 2 g Carbazol-9-essigsäure-äthylester, der in wenig absol. Äther aufgeschwemmt war, versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 3 Stdn. am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt, dann vorsichtig mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt, das Reaktionsprodukt vollständig ausgeäthert, die gelbe ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und dann eingedunstet. Es hinterließ ein Öl, das durch Anreiben mit wenig Alkohol zur Krystallisation gebracht werden konnte; die öligen Verunreinigungen gingen dabei in Lösung, so daß durch Filtrieren ein krystallisierter farbloser Körper gewonnen werden konnte, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und nach dem Trocknen im Vakuum bei 70⁰ den Schmp. 147⁰ (uncorr.) zeigte. Er war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther, Eisessig, Essigester, Benzol und Toluol wie auch in heißem Alkohol und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit intensiv rotvioletter Farbe.

Durch die Ergebnisse der Analysen wird ihm die Konstitution eines Carbazolyl-9-diphenyläthylalkohols zugewiesen.

5.21 mg Subst.: 16.40 mg CO₂, 2.60 mg H₂O. — 5.67 mg Subst.: 0.1894 ccm N (22⁰, 748 mm).

C₂₄H₂₁ON. Ber. N 85.93, H 5.82, N 3.88. Gef. C 85.87, H 5.58, N 3.79.