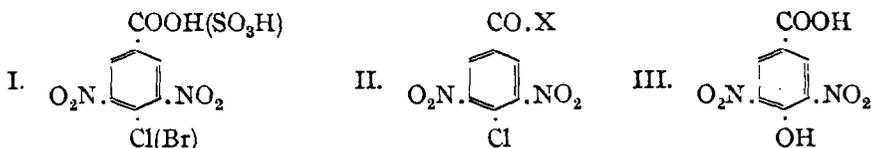


**223. Hans Lindemann und Wilhelm Wessel:
Zur Chemie des Carbazols¹⁾.**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 9. Mai 1925.)

Das Amino-1-carbazol ist auf zwei Wegen erhalten worden²⁾: durch Reduktion des Nitro-1-carbazols und synthetisch aus dem Dinitro-2.6-chlor-1-benzol. Trotzdem ist es noch eine recht schwer zugängliche Substanz. Denn das Nitro-1-carbazol entsteht bei der Nitrierung des Carbazols neben dem 3-Isomeren nur zu etwa 2%³⁾, und das Dinitro-2.6-chlor-1-benzol wird bei der technischen Gewinnung des 2.4-Dinitro-chlor-benzols aus *o*-Nitro-chlor-benzol nur in sehr geringen Mengen erhalten und ist außerdem von dem Hauptprodukt nur schwer völlig zu trennen⁴⁾. Da die Gewinnung einer größeren Menge Amino-1-carbazol für eine beabsichtigte Untersuchung erwünscht war, sollte ein Verfahren ausgearbeitet werden, das die Bereitung des Dinitro-2.6-chlor-1-benzols oder eines der anderen Zwischenprodukte der früher beschriebenen Synthese in größerem Maße gestattet.

Als nächstliegender Weg zur Gewinnung der Dinitro-2.6-halogen-1-benzole erscheint die Abspaltung von CO₂ aus den leicht zugänglichen Dinitro-3.5-halogen-4-benzoesäuren bzw. von SO₃ aus den entsprechenden Sulfonsäuren (I); aber es gelingt auf keine Weise, aus diesen Säuren in glatter Reaktion zu dem gewünschten Produkt zu gelangen. Auch führt der Hofmannsche Abbau des Säure-amides II (X = NH₂) nicht zum Ziel; bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf seine methylalkoholische Lösung wird lediglich das kernständige Halogen durch Methoxyl ersetzt. Daß in dem Reaktionsprodukt tatsächlich ein Derivat der Anissäure vorliegt, zeigt sein Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr: es geht in die Dinitro-3.5-oxy-4-benzoesäure (III) über. Um die Konstitution des Stoffes sicherzustellen, wurde er aus der Dinitro-anissäure über das Chlorid bereitet; beide Präparate erwiesen sich als identisch.



Glatt verläuft der Abbau des Azids der Dinitro-chlor-benzoesäure nach Curtius. Seine Gewinnung über das Hydrazid scheiterte an dem Umstande, daß in den Estern dieser Säure das Kern-Halogenatom mit Hydrazinhydrat schneller reagiert als mit der Carbäthoxylgruppe; es läßt sich aber aus dem Säurechlorid (II, X = Cl) durch Umsetzung mit Natriumazid in Eisessig-Lösung leicht und in guter Ausbeute bereiten. Mit konz. Schwefelsäure reagiert das Azid (II, X = N₃) explosionsartig; wird die Säure aber in etwas verdünntem Zustande angewandt, so erfolgt beim Erwärmen im Wasserbade lebhaft Stickstoff-Abgabe unter Bildung des Amins IV. In besserer Ausbeute gewinnt man dieses aus der entsprechenden Acetylverbindung, die in sehr glatter Reaktion beim Erhitzen

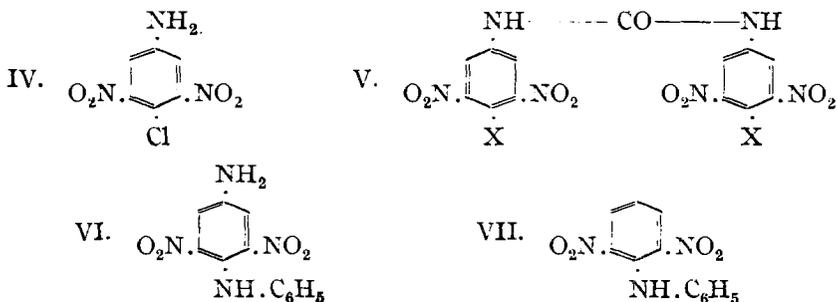
¹⁾ Frühere Abhandlungen: B. 57, 555 und 1316 [1924].

²⁾ B. 57, 1317 [1924].

³⁾ B. 57, 555 [1924].

⁴⁾ C. 1908, II 1425.

des Säureazids mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure erhalten wird. Beim Verkochen des Azids mit Wasser oder verdünntem Eisessig entsteht neben dem gleichen Amin das Harnstoff-Derivat V ($X = Cl$). Rein erhält man dieses, wenn das Azid in Eisessig-Lösung bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung erhitzt wird. Auffallenderweise bildet es sich auch an Stelle des erwarteten Isocyan säureesters in neutralen Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol oder Toluol.



Während die Beweglichkeit des Cl-Atoms in dem Dinitro-amin IV trotz der beiden zum Halogen orthoständigen Nitrogruppen durch die *p*-ständige Aminogruppe aufgehoben ist — wie das Börsche⁵⁾ für ein Isomeres ebenfalls festgestellt hat —, tauscht seine Acetylverbindung das Halogen leicht und glatt aus⁶⁾. Die Eliminierung der NH_2 -Gruppe würde zum gesuchten Dinitro-2.6-chlor-1-benzol führen; leider blieben die Bemühungen, die Diazoniumsalze desamins in festem oder gelöstem Zustande durch Verkochen mit Alkoholen in der gewünschten Weise zu zersetzen, erfolglos. Auch bei Anwesenheit von Kupferpulver⁷⁾ wurde in allen Fällen neben harzigen Produkten nur das entsprechende Phenol erhalten.

Es gelang jedoch, auf einem kleinen Umweg zu einem für die Synthese des Amino-carbazols geeigneten Produkt zu kommen. Wird die vorhin erwähnte Acetylverbindung desamins IV mit Anilin auf dem Wasserbade erwärmt, so wird das Halogen durch die Anilino-Gruppe ersetzt. Das durch Verseifung der entstandenen Acetylverbindung erhaltene Diphenylamin-Derivat VI läßt sich glatt diazotieren. Beim Erhitzen der festen Diazoniumsalze mit Alkohol bildet sich in guter Ausbeute das Dinitro-2.6-diphenylamin (VII), das in allen Eigenschaften mit dem von Kehrman und Kaiser⁸⁾ beschriebenen, von Lindemann und Werther⁹⁾ zur Synthese des Amino-1-carbazols benutzten Stoff übereinstimmt.

Wir hatten erwartet, das Diphenylamin-Derivat VI aus der Dinitrochlorbenzoesäure (I) auch erhalten zu können, wenn wir in dieser zunächst Halogen durch den Anilino-est ersetzen und dann die entstehende Säure VIII über das Chlorid und Azid abbauten. Aber es zeigte sich, daß das leicht zu erhaltende Azid sich nicht glatt in das Amin oder seine Acetylverbindung überführen läßt. Die bei der Zersetzung des weiter oben beschriebenen,

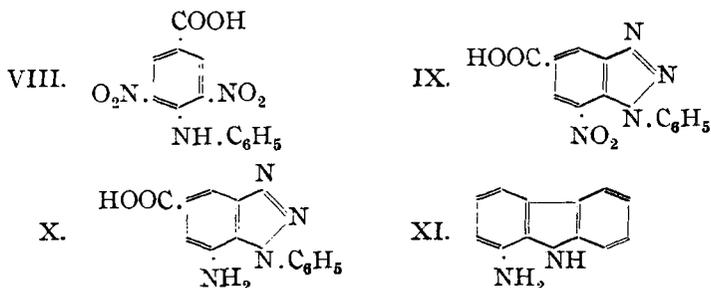
⁵⁾ A. 402, 96 [1913].

⁶⁾ Ähnliche Beobachtungen machten Fries und Ochwat, B. 56, 1292 [1923], an Amino-halogen-2.3-derivaten des α -Naphthochinons.

⁷⁾ Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie, Bd. II, 567 (2. Aufl.).

⁸⁾ B. 38, 3778 [1905]. ⁹⁾ B. 57, 1316 [1924].

halogen-haltigen Azids mit gutem Erfolg angewandten Mittel (Schwefelsäure, Acetanhydrid) versagten hier; mit Eisessig lieferte auch das neue Azid in ziemlich glatter Reaktion ein Harnstoff-Derivat (V, X = NH. C₆H₅).



Von der Anilinosäure VIII führt aber ein anderer Weg zum Amino-1-carbazol. Sie läßt sich mit Schwefelammonium gut zur Amino-nitrosäure reduzieren, welche mit Natriumnitrit in glatter Reaktion die Phenyl-1-nitro-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (IX) liefert. Diese Säure zeigt ebensowenig wie die früher untersuchten Nitroderivate von 1-Phenyl-benzotriazolen Neigung, unter Stickstoff-Abgabe zum Carbazol-Ringsystem zu schließen. Ihr Reduktionsprodukt aber, die Aminosäure X, gibt beim Erhitzen mit einem Überschuß an Bariumoxyd sowohl Kohlendioxyd als auch Stickstoff ab und bildet in zufriedenstellender Ausbeute das Amino-1-carbazol (XI).

Beschreibung der Versuche.

Die Dinitro-3,5-chlor-4-benzoesäure (I) wurde nach den Angaben von Ullmann¹⁰⁾ dargestellt; sie spaltet beim Erhitzen kein Kohlendioxyd ab; im Vakuum destilliert sie unter 12 mm Druck bei 240° unverändert. Beim Erhitzen mit Ätzkali oder Baryt zersetzen sich die Säure und ihre Salze mit explosionsartiger Heftigkeit unter Feuererscheinung.

Dinitro-3,5-chlor-4-benzol-sulfonsäure-1 (I) läßt sich nach dem im D. R. P. 116739 beschriebenen Verfahren nicht gewinnen. Auch Ullmann¹¹⁾ weist darauf hin, daß bei Einhaltung der dort angegebenen Bedingungen starke Zersetzung eintritt. Wir gewannen die Säure aus Chlorbenzol, indem wir Sulfurierung und Nitrierung in einer Operation vornahmen: 10 g Chlorbenzol werden im doppelten Volumen rauchender Schwefelsäure gelöst, mit 300 g Schwefelsäure-Monohydrat versetzt und nach Eintragen von 45 g Kaliumnitrat 15 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man den zum Teil erstarrten Kolbeninhalt auf Eis. Das weiße Produkt läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Schmp. 293°.

0.1422 g Sbst.: 0.1335 g CO₂, 0.0167 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 0.1002 g AgCl.
C₆H₃O₇N₂ClS. Ber. C 25.48, H 1.06, Cl 12.56. Gef. C 25.61, H 1.31, Cl 12.39.

In der gleichen Weise läßt sich die entsprechende Dinitro-brombenzol-sulfonsäure erhalten. Sie krystallisiert aus Wasser in weißen Blättchen, die über 300° schmelzen.

0.1880 g Sbst.: 0.1505 g CO₂, 0.0181 g H₂O. — 0.1939 g Sbst.: 0.1118 g AgBr
C₆H₃O₇N₂BrS. Ber. C 22.02, H 0.92, Br 24.44. Gef. C 21.84, H 1.08, Br 24.65.

¹⁰⁾ A. 366, 92 [1909].

¹¹⁾ A. 366, 102 [1909].

Aus den beiden Sulfonsäuren läßt sich beim Erhitzen mit Wasserdampf, auch wenn dieser stark überhitzt wird, SO_3 nicht abspalten. Selbst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 200° bleibt die Sulfo-Gruppe intakt.

Dinitro-3.5-chlor-4-benzoylchlorid (II, X = Cl).

10 g Dinitro-*p*-chlor-benzoesäure (I) werden mit 9.2 g Phosphor-pentachlorid und 30 ccm Benzol auf dem Wasserbade erwärmt. Unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung geht alles in Lösung. Man destilliert Benzol und gebildetes Phosphoroxychlorid bei Wasserbad-Temperatur im Vakuum ab. Das hinterbleibende Öl erstarrt beim Erkalten, besonders beim Anreiben mit einem Glasstabe. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Benzin. Aus Benzin weiße Nadeln vom Schmp. 58° .

0.2215 g Sbst.: 0.2554 g CO_2 , 0.0216 g H_2O . — 0.1624 g Sbst.: 0.1750 g AgCl.
 $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 31.69, H 0.75, Cl 26.79. Gef. C 31.46, H 1.09, Cl 26.66.

Beim Erhitzen mit Alkohol geht das Chlorid leicht in den Äthylester vom Schmp. 85° über¹²⁾.

Dinitro-3.5-chlor-4-benzamid (II, X = NH_2).

Das Säurechlorid wird mit konz. Ammoniak in der Kälte gründlich durchgerieben. Der entstehende gelbe Stoff wird gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 186° , löslich in Alkohol, leicht löslich in Nitrobenzol.

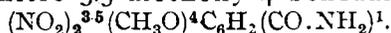
0.1825 g Sbst.: 0.2300 g CO_2 , 0.0314 g H_2O . — 0.1165 g Sbst.: 0.0677 g AgCl.
 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 34.23, H 1.64, Cl 14.42. Gef. C 34.38, H 1.92, Cl 14.39.

Dinitro-3.5-amino-4-benzamid.

Wird das Säurechlorid mit Ammoniak erwärmt, so wird auch das kernständige Halogen durch NH_2 ersetzt. Der Stoff löst sich leicht in heißem Nitrobenzol, weniger leicht in Alkohol. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmp. 252° .

0.1678 g Sbst.: 0.2276 g CO_2 , 0.0436 g H_2O .
 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{H}_4$. Ber. C 37.17, H 2.66. Gef. C 37.01, H 2.91.

Dinitro-3.5-methoxy-4-benzamid,



4 g Dinitro-chlor-benzamid werden in der erforderlichen Menge heißen Methylalkohols gelöst und mit einer Lösung von 0.76 g Natrium in Methylalkohol versetzt. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung fällt die Methoxyverbindung in gelben Flocken aus. Aus Alkohol lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 165° , die schwer in Benzol, leichter in Alkohol oder Nitrobenzol löslich sind.

0.1500 g Sbst.: 0.2185 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .
 $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_3$. Ber. C 39.83, H 2.90. Gef. C 39.83, H 3.35.

Der Stoff entsteht leicht aus dem weiter unten beschriebenen Dinitro-3.5-methoxy-4-benzoylchlorid und Ammoniak. Er wird durch 3–5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120 – 140° glatt in die Dinitro-3.5-oxy-4-benzoesäure¹³⁾ umgewandelt, die sich beim Abkühlen des Rohrinhalts in farblosen Krystallen abscheidet.

¹²⁾ A. 366, 93 [1909].

¹³⁾ A. 367, 348 [1909].

Das Dinitro-3.5-methoxy-4-benzoylchlorid, $(\text{NO}_2)_2^{3.5}(\text{CH}_3\text{O})^4\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO.Cl})^1$, wird aus der entsprechenden Säure¹⁴⁾ (5 g) und Phosphor-pentachlorid (5 g) in benzolischer Lösung erhalten. Man verfährt, wie weiter oben für das Chlorid der nitrierten Chlor-benzoesäure angegeben. Aus Benzin weiße Nadeln vom Schmp. 42° , leicht löslich in Benzol.

0.1242 g Sbst.: 0.1681 g CO_2 , 0.0244 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 36.85, H 1.92. Gef. C 36.92, H 2.20.

Das Chlorid geht beim Verreiben mit konz. Ammoniak in das oben beschriebene Säure-amid vom Schmp. 165° über.

Dinitro-3.5-hydrazino-4-benzoesäure-äthyl-ester, $(\text{NO}_2)_2^{3.5}(\text{H}_2\text{N.NH})^4\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO.C}_2\text{H}_5)^1$, entsteht schon in der Kälte, wenn man die entsprechende 4-Chlorverbindung¹⁵⁾ in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat versetzt. Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 138° .

0.1365 g Sbst.: 0.1988 g CO_2 , 0.0472 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. C 39.99, H 3.70. Gef. C 39.73, H 3.87.

Dinitro-3.5-chlor-4-benzoesäure-azid (II, X = N_3).

Das aus 10 g Dinitro-chlor-benzoesäure dargestellte rohe Säure-chlorid (siehe oben) wird mit 30 ccm Eisessig aufgenommen; in die Lösung trägt man in kleinen Portionen unter Umschütteln 3 g Natriumazid (theoret. 2.5 g) ein; die Flüssigkeit soll höchstens handwarm werden. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen versetzt man unter gutem Rühren allmählich mit Wasser; dabei scheidet sich das Azid in weißen Blättchen völlig aus. Man wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum. Der Stoff ist in Eisessig, Benzol oder Nitrobenzol schon in der Kälte leicht löslich; aus Benzin ($60-70^\circ$) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 86°

0.1787 g Sbst.: 39.80 ccm N (19.5° , 756.5 mm). — 0.1715 g Sbst.: 0.0906 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}$. Ber. N 25.79, Cl 13.06. Gef. N 25.88, Cl 13.07.

Erwärmt man die Eisessig-Lösung des Azids, so wird Stickstoff abgespalten unter Bildung des *symm.* Bis-[dinitro-3.5-chlor-4-phenyl]-harnstoffs. Dieser entsteht neben dem unten beschriebenen Dinitro-3.5-chlor-4-anilin bei der Einwirkung von heißem Wasser oder verd. Eisessig auf das Azid. Konz. Schwefelsäure bewirkt explosionsartige Zersetzung. Verdünnt man sie aber mit etwas Wasser (z. B. 1 Tl. Wasser auf 8 Tle. Säure), so wird der Stickstoff beim Erwärmen langsam abgegeben; dabei entsteht das erwähnte Anilin-Derivat. Dessen Acetylverbindung wird gebildet, wenn das Azid mit Essigsäure-anhydrid, am besten bei Anwesenheit von etwas konz. Schwefelsäure, erwärmt wird.

Bis-[dinitro-3.5-chlor-4-phenyl]-harnstoff (V, X = Cl).

5 g Azid werden mit 15 ccm Eisessig im Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoff-Entwicklung fast aufgehört hat (etwa 1 Stde.); dabei scheidet sich der Harnstoff in gelben Blättchen allmählich ab. Man kocht einige Minuten über freier Flamme und läßt erkalten; das Rohprodukt schmilzt bei 292° .

In Wasser, Benzin, Benzol schwer löslich, leichter in heißem Nitrobenzol, Aceton, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol. Aus Aceton oder Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmp. 295° (unt. Zers.).

¹⁴⁾ A. 366, 94 [1909].

¹⁵⁾ ebenda, S. 93.

0.2942 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 30.40 ccm N (16.5°, 756.8 mm). — 0.1709 g Sbst.: 0.1066 g AgCl.

C₁₃H₈O₆N₆Cl₂. Ber. C 33.85, H 1.31, N 18.23, Cl 15.38.

Gef. „ 33.94, „ 1.44, „ 18.38, „ 15.43.

(Für den Isocyansaure-ester. C₇H₂O₆N₃Cl. Ber. C 34.51, H 0.83, N 17.26, Cl 14.56.)

Dinitro-3.5-chlor-4-anilin (IV).

1. Aus dem Azid: 5 g Azid werden mit einer Mischung aus 1 Vol.-Tl. Wasser und 8 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure in ein mäßig heißes Wasserbad gestellt, das man erst zum Sieden erhitzt, wenn die Stickstoff-Entwicklung weniger stürmisch wird (nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn.). Nach dem Abkühlen gießt man unter Umrühren in kaltes Wasser. Das in gelben Flocken ausgeschiedene Amin muß nach dem Absaugen durch gutes Auswaschen gründlich von Schwefelsäure befreit werden. Schmp. 185° (Rohprodukt).

2. Aus der Acetylverbindung: 5 g Dinitro-3.5-chlor-4-acetanilid werden mit 35 ccm eines Gemisches aus 2 Vol.-Tln. Eisessig, 2 Vol.-Tln. Wasser und 1 Vol.-Tl. konz. Schwefelsäure unter zeitweiligem Umschütteln 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Die klare Lösung wird in ungefähr 100 ccm heißes Wasser gegeben und heiß mit Ammoniak neutralisiert. Das Amin scheidet sich bei Einhaltung dieser Vorschrift direkt in feinen Nadeln aus. Es ist in Benzin und Wasser schwer löslich, leichter in Benzol oder Eisessig; in Äthyl- und besonders in Methylalkohol löst es sich schon in der Kälte erheblich. Aus Benzol derbe Prismen, aus verd. Alkohol feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 187—188°.

0.2417 g Sbst.: 0.2916 g CO₂, 0.0429 g H₂O. — 0.1669 g Sbst.: 27.20 ccm N (18.5°, 777.0 mm). — 0.2257 g Sbst.: 0.1489 g AgCl.

C₈H₄O₄N₃Cl. Ber. C 33.08, H 1.85, N 19.32, Cl 16.30.

Gef. „ 32.91, „ 1.94, „ 19.51, „ 16.32.

Das Halogenatom des Amins zeigt keinerlei Reaktionsfähigkeit; selbst mit siedendem Anilin reagiert es nicht.

Dinitro-3.5-chlor-4-acetanilid, (NO₂)₂^{3.5}Cl⁴C₆H₂(NH.COCH₃)¹.

10 g Azid werden mit 30 ccm Acetanhydrid und 3 ccm konz. Schwefelsäure auf schwach siedendem Wasserbad erwärmt. Die Stickstoff-Abgabe wird oberhalb 80° sehr stürmisch; erst gegen Ende der Reaktion (nach etwa 1 Stde.) darf deshalb diese Temperatur überschritten werden. Hat die Gasentwicklung aufgehört, läßt man erkalten, versetzt die rotbraune Lösung mit 30 ccm Eisessig und dann unter Umschütteln und Kühlen langsam mit Wasser. Dabei scheidet sich die Acetylverbindung in schwach gelblichen, feinen Nadeln aus. Aus dem zugehörigen Amin kann man sie mit etwas Acetanhydrid und Natriumacetat auf die übliche Weise erhalten. Der Stoff ist in Benzin und Benzol schwer, in Eisessig leicht löslich; aus viel Alkohol feine, fast weiße, sternförmig gruppierte Nadelchen vom Schmp. 228° (unt. Zers.).

0.2251, 0.1624 g Sbst.: 0.1249, 0.0900 g AgCl.

C₈H₆O₆N₃Cl. Ber. Cl 13.66. Gef. Cl 13.73, 13.71.

Im Gegensatz zum freien Amin ist in der Acetylverbindung das Chloratom sehr reaktionsfähig; mit Anilin erwärmt, wird es schon bei Wasserbad-Temperatur rasch durch die Anilinogruppe ersetzt. Die Verseifung verläuft infolge der Reaktionsfähigkeit des Chloratoms besonders mit Alkalien nicht glatt; es empfiehlt sich, dabei die oben angegebenen Bedingungen einzuhalten.

Dinitro-3.5-anilino-4-acetanilid,
 $(\text{NO}_2)_2^{3.5}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH})^4\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3)^1$.

10 g des soeben beschriebenen Acetanilid-Derivates werden mit 10 ccm Anilin 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Die dunkelrot gefärbte Masse wird mit Alkohol versetzt und unter gutem Umrühren in heiße, verdünnte Salzsäure gegeben. Die Anilinverbindung scheidet sich in roten Krystallen ab; Schmp. 215°. Aus heißem Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol rote Rhomboeder vom Schmp. 216°; in Benzin und Benzol schwer löslich.

0.1662 g Sbst.: 25.30 ccm N (18°, 759.4 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.84.

Amino-4-dinitro-2.6-diphenylamin
 (Dinitro-3.5-anilino-4-anilin) (VI).

Die Verseifung der soeben beschriebenen Acetylverbindung erfolgt wie oben geschildert; doch verwende man auf 5 g Substanz 50 ccm des dort angegebenen Verseifungsgemisches. Ein Teil desamins scheidet sich schon beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser aus. Aus Alkohol derbe, rote Nadeln vom Schmp. 154°, die in Benzin schwer löslich sind, etwas leichter in Benzol, leicht in Eisessig, Methyl- und heißem Äthylalkohol.

0.2330 g Sbst.: 0.4485 g CO_2 , 0.0786 g H_2O . — 0.1758 g Sbst.: 31.10 ccm N (18.3°, 759 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 52.54, H 3.68, N 20.44. Gef. C 52.51, H 3.78, N 20.70.

Dinitro-3.5-anilino-4-benzoldiazoniumnitrat,
 $(\text{NO}_2)_2^{3.5}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH})^4\text{C}_6\text{H}_2(\text{N}_2.\text{NO}_3)^1$.

2 g des Diphenylamin-Derivates VI werden in 60 ccm absol. Alkohol suspendiert; auf Zusatz von 10 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) löst sich das Amin auf; bald jedoch scheiden sich feine, goldgelbe Nadeln des Nitrats wieder ab. Zu diesem Krystallbrei gibt man unter gutem Umschütteln 1.7 g Amylnitrit (theoret. 0.85 g). Unter schwacher Erwärmung bildet sich eine klare Lösung, aus der sich das Diazoniumnitrat bald in gelbbraunen Nadeln abscheidet; durch Zusatz von wasserfreiem Äther kann man ihre Menge nur wenig vermehren. Man saugt ab, wäscht mit absol. Alkohol und trocknet im Vakuum-Exsiccator. Das trockne Salz detoniert beim plötzlichen Erhitzen oder durch Schlag sehr heftig. Bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich bei 148° unter Lichterscheinung. Da es stoßempfindlich ist, wird es am besten nach dem Auswaschen mit Alkohol noch feucht weiter verarbeitet.

0.1194 g Sbst.: 24.7 ccm N (18.3°, 764 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_6$. Ber. N 24.14. Gef. N 24.37.

Diazoniumchlorid und -sulfat werden ganz entsprechend dem Nitrat dargestellt, indem man bei der Gewinnung des Sulfats statt 10 ccm Salpetersäure mit 10 ccm Schwefelsäure versetzt, bei der Darstellung des Chlorids unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Beide Salze sind leichter in Alkohol löslich als das Nitrat und müssen nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung des Amylnitrits mit wasserfreiem Äther ausgefällt werden. Beide sind gegen Schlag unempfindlich und verpuffen beim raschen Erhitzen. Langsam erwärmt, zersetzt sich das Chlorid bei 175° unter starker Verkohlung, das Sulfat bei 180° unter lebhafter Gasentwicklung. Das Chlorid färbt sich beim Aufbewahren oberflächlich rot.

Chlorid. 0.1390 g Sbst.: 0.0624 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_6\text{Cl}$. Ber. Cl 11.03. Gef. Cl 11.11.

Sulfat. 0.1211 g Subst.: 0.0744 g BaSO₄.
C₁₂H₉O₈N₅S. Ber. S 8.39. Gef. S 8.42.

Alle drei Diazoniumsalze geben beim Kochen mit 96-proz. Alkohol — am besten bei Anwesenheit von etwas Kupferpulver — Dinitro-2.6-diphenylamin (VII).

Dinitro-2.6-diphenylamin (VII).

Etwa 2 g des vorstehend beschriebenen Diazoniumnitrats werden mit 60 ccm Alkohol (96-proz.) und wenig Kupferpulver gekocht, bis die Stickstoff-Entwicklung aufgehört hat. Man erhitzt noch kurze Zeit mit ein wenig Tierkohle, filtriert, säuert mit etwas Salzsäure an und fällt mit Wasser das sekundäre Amin aus. Man erhält orangefarbige Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 107—108⁰ schmelzen und mit der aus Dinitro-2.6-chlor-1-benzol gewonnenen Verbindung¹⁶⁾ identisch sind. Zur Sicherheit wurden auch die Produkte der partiellen Reduktion noch miteinander verglichen.

0.1793 g Subst.: 0.3657 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1218 g Subst.: 17.20 ccm N (19⁰, 759 mm).

C₁₂H₉O₄N₈. Ber. C 55.59, H 3.51, N 16.22. Gef. C 55.64, H 3.61, N 16.49.

Dinitro-3.5-anilino-4-benzoylchlorid, (NO₂)₂^{3.5}(C₆H₅.NH)⁴C₆H₂(CO.Cl)¹.

Dinitro-3.5-anilino-4-benzoesäure¹⁷⁾ wird in siedendem Benzol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid portionsweise versetzt. Man kocht bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung (etwa 5 Min.), destilliert im Vakuum auf dem Wasserbade Benzol und Phosphorchloride ab. Dabei erstarrt der Rückstand bald zu roten Krystallen des Chlorids. Leicht löslich in Benzol; aus Benzin große, rote Blättchen vom Schmp. 123⁰.

0.2268 g Subst.: 0.4034 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1201 g Subst.: 0.0535 g AgCl.
C₁₈H₉O₅N₃Cl. Ber. C 48.53, H 2.49, Cl 11.04. Gef. C 48.52, H 2.63, Cl 11.03.

Das Chlorid liefert mit Alkohol leicht den bereits bekannten Äthylester¹⁸⁾ vom Schmp. 154⁰.

Dinitro-3.5-anilino-4-benzoesäure-azid, (NO₂)₂^{3.5}(C₆H₅.NH)⁴C₆H₂(CO.N₃)¹.

Bereitung aus dem vorstehend beschriebenen zugehörigen Säurechlorid wie für das Azid oben angegeben. Man erhält den Stoff direkt rein; Schmp. 135⁰. Er ist in Benzin schwer, in Benzol leichter, in Nitrobenzol leicht löslich. Aus Benzol blaßrot gefärbte Nadeln, die beim raschen Erhitzen verpuffen.

0.1395 g Subst.: 0.2448 g CO₂, 0.0334 g H₂O.
C₁₈H₉O₅N₆. Ber. C 47.56, H 2.44. Gef. C 47.87, H 2.63.

Bis-[dinitro-3.5-anilino-4-phenyl]-harnstoff (V, X = NH.C₆H₅).

Bereitung, wie für das Chlor-4-harnstoff-Derivat oben angegeben; statt 15 verwende man hier 20 ccm Eisessig auf 5 g Azid und vermeide das Aufkochen nach beendeter Stickstoff-Entwicklung, die fast 2 Stdn. dauert. Der Stoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als der

¹⁶⁾ A. 379, 166 [1911].

¹⁷⁾ B. 28, 3064 [1895]; Am. 19, 18 und 207 [1897]. Wir fanden den Schmelzpunkt der reinen Säure bei 245⁰ (statt 239⁰).

¹⁸⁾ Am., a. a. O.

oben beschriebene Chlor-harnstoff-Abkömmling. Aus Nitrobenzol dunkelrote, derbe Nadeln, die viel Mutterlauge einschließen. Zur Reinigung löst man in Eisessig und fällt mit Wasser wieder aus. Dabei erhält man rote Blättchen, die sich beim Trocknen dunkelrot färben und bei 252° unt. Zers. schmelzen.

0.2122, 0.2035 g Sbst.: 0.4062, 0.3897 g CO₂, 0.0638, 0.0599 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 26.70 ccm N (18°, 767 mm).
C₂₈H₁₈O₉N₈. Ber. C 52.25, H 3.16, N 19.51. Gef. C 52.22, 52.24, H 3.36, 3.29, N 19.71.

Amino-3-anilino-4-nitro-5-benzoesäure,
(NH₂)³(C₆H₅.NH)⁴(NO₂)⁵C₆H₂(COOH)¹.

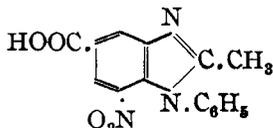
Die partielle Reduktion der Dinitro-3.5-anilino-4-benzoesäure (VIII) läßt sich mit Natriumsulfid nicht durchführen; mit Natriumdisulfid oder der berechneten Menge Zinnchlorür erhält man Gemische aus der gewünschten Amino-nitro-Verbindung, Diamin und unverändertem Ausgangsmaterial.

Man kann die drei Stoffe zwar voneinander trennen, da allein das Diamin sich in kalter verd. Salzsäure (etwa $\frac{2}{1}$ -n.) löst, die Amino-nitro-Verbindung beim Kochen mit mäßig konz. Salzsäure in Lösung geht, der Dinitrokörper dagegen in Salzsäure auch in der Hitze sehr schwer löslich ist. Doch ist es vorzuziehen, die Reduktion mit Schwefelammonium auszuführen, da man auf diesem Wege die Amino-nitro-Verbindung in guter Ausbeute erhält.

6 g Dinitroverbindung werden in der Wärme in 460 ccm Wasser und 40 ccm konz. Ammoniak gelöst. Nach dem Wiedererkalten wird ohne Rücksicht auf das teilweise wieder ausgeschiedene Ammoniumsalz der Dinitrosäure mit einer Lösung von 2 g Schwefelwasserstoff in 10 ccm konz. Ammoniak und 30 ccm Wasser versetzt. Unter schwacher Erwärmung geht alles wieder in Lösung; man läßt 12 Stdn. stehen, erhitzt dann kurz zum Sieden, filtriert von dem dadurch ausgeflockten Schwefel ab und fällt aus der heißen Lösung die Amino-nitro-Verbindung durch allmählichen Zusatz von verd. Salzsäure. Sie scheidet sich bei gutem Rühren sogleich in orange-farbigen Blättchen ab; diese enthalten nur wenig Schwefel, wenn man noch heiß absaugt. Um sie davon zu befreien, löst man das gut ausgewaschene Rohprodukt unter gelindem Erwärmen in verd. Schwefelsäure; man verwende auf 5 g Rohprodukt etwa 50 ccm der verd. Säure (1:1). Vom ungelöst gebliebenen Schwefel wird nochmals abfiltriert und die noch heiße Lösung unter Umrühren mit Ammoniak allmählich gefällt. Die Amino-nitro-Verbindung scheidet sich wieder direkt krystallisiert ab; das so erhaltene Produkt schmilzt bei 235°; durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 239°. In Benzin und Benzol schwer, in Aceton, Eisessig und Nitrobenzol leicht löslich.

0.2100 g Sbst.: 0.4407 g CO₂, 0.0795 g H₂O.
C₁₈H₁₁O₄N₈. Ber. C 57.13, H 4.06. Gef. C 57.24, H 4.24.

Methyl-2-phenyl-1-nitro-7-benzimidazol-carbonsäure-5,



5 g der Amino-nitro-Verbindung werden mit Essigsäure-anhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat 5 Min. gekocht. Aufarbeitung wie üblich. Aus Eisessig schwach gelb gefärbte Rhomboeder vom Schmp. 289°;

leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie Nitrobenzol, schwer in Benzin und Benzol. Aus Nitrobenzol verfilzte Nadeln.

0.2393 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₄N₃. Ber. C 60.59, H 3.73. Gef. C 60.51, H 3.82.

Phenyl-1-nitro-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (IX).

10 g der Amino-nitro-Verbindung werden in 100 ccm schwach verd. Schwefelsäure (1:1) gelöst; man verdünnt noch warm mit 200 ccm Wasser, läßt erkalten und gibt in kleinen Portionen 3 g Natriumnitrit hinzu. Das Triazol scheidet sich in Form eines schwach gelben, voluminösen Niederschlages ab. Aus viel Alkohol (Zusatz von etwas Tierkohle!) weiße, filzige Nadeln vom Schmp. 279⁰, die in Benzin, Benzol und Methylalkohol schwer löslich sind, leicht dagegen in heißem Eisessig oder Nitrobenzol.

0.1835 g Sbst.: 0.3696 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1316 g Sbst.: 22.7 ccm N (18.8⁰, 747 mm).

C₁₃H₈O₄N₄. Ber. C 54.92, H 2.84, N 19.72. Gef. C 54.95, H 2.96, N 19.83.

Phenyl-1-amino-7-benzotriazol-carbonsäure-5 (X).

5 g der Verbindung IX werden mit konz. Salzsäure und wenig Eisessig zu einem steifen Brei angerührt und mit einer Lösung von 15 g Zinnchlorür in konz. Salzsäure versetzt. Man erwärmt im Wasserbade, bis die sehr lebhaft Reaktion beendet und die gelbliche Farbe der Nitroverbindung verschwunden ist. Dann wird mit verd. Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Hydrochlorid abfiltriert. Schmp. 237⁰. Beim Kochen mit wäßriger Natriumacetat-Lösung erhält man die freie Phenyl-amino-benzotriazol-carbonsäure in farblosen Nadeln. Schmp. 248⁰; schwer löslich in Benzin und Benzol, leicht in heißem Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol.

0.1868 g Sbst.: 0.4204 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₂N₄. Ber. C 61.40, H 3.07. Gef. C 61.40, H 4.14.

Acetylverbindung, dargestellt wie üblich, scheidet sich häufig erst nach längerem Stehen ab. Aus Eisessig farblose Rhomboeder vom Schmp. 281—282⁰, die auf dem Wasserbade verwittern; schwer löslich in Aceton, Benzin oder Benzol, leicht in heißem Eisessig oder Nitrobenzol, in Methyl- und Äthylalkohol schon in der Kälte.

0.0951 g Sbst.: 15.5 ccm N (15.8⁰, 751 mm).

C₁₅H₁₂O₃N₄. Ber. N 18.92. Gef. N 19.04.

Amino-1-carbazol (XI).

3 g der Phenyl-amino-benzotriazol-carbonsäure (X) werden mit 10 g Bariumoxyd innig gemischt und in einem Verbrennungsrohr von 30—40 cm Länge im Stickstoff-Strom vorsichtig erhitzt. Dabei entweicht das Amino-1-carbazol in gelblichen Flocken, die sich an den kälteren Teilen der Apparatur absetzen, teilweise aber auch vom Stickstoff-Strom fortgetragen werden. Sie werden durch eine vorgelegte, mit Alkohol gefüllte Waschflasche sowie durch Wattebäuschchen festgehalten. Bei zu starkem Erhitzen tritt leicht Verkohlung des gebildeten Amins ein. Das gesammelte Rohprodukt wird aus Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 195⁰, die mit den früher auf anderen Wegen erhaltenen Produkten (siehe Einleitung) völlig übereinstimmen.