

38. Walter Fuchs und Ferdinand Niszel: Über die Tautomerie der Phenole, IX.¹⁾: Die Naphtho-carbazol-Bildung aus Naphtholen.

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Die Auffassung, daß Naphthole bei der Umsetzung mit schwefliger Säure in ihrer tautomeren Form als cyclische Ketone zu reagieren vermögen, ist wohl zuerst von Woroshtzoff²⁾, später auch von Friedländer und W. König vertreten, und durch das in den vorangehenden Abhandlungen V, VII und VIII niedergelegte experimentelle Material gestützt worden.

Diese grundsätzliche Auffassung bildete für uns ein wichtiges Hilfsmittel der Forschung, als wir darangingen, die höchst verwickelt erscheinende Umsetzung aufzuklären, welche sich zwischen Naphtholen und Phenylhydrazin in schwefligsaurer Lösung abzuspielen vermag. Hierbei entsteht manchmal ein Gewirr von Körpern, welche oft ein harzartiges Reaktionsprodukt bilden; aus diesem lassen sich in jenen Fällen, in denen Vertreter der β -Reihe zur Anwendung kommen, wohl stets Carbazole isolieren.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Naphtho-carbazol-Synthese sind verschiedene Ansichten geäußert worden. Bucherers³⁾ kompliziertes Reaktionsschema wurde von Friedländer⁴⁾ experimentell widerlegt; der Vorschlag des letztgenannten konnte jedoch auch nicht befriedigen. Der Wahrheit am nächsten kommt die scharfsinnige Theorie von W. König und Haller⁵⁾, in deren — übrigens rein spekulativen — Schema jedoch gleichfalls, wie sich zeigte, überflüssige Komplikationen eine Rolle spielen. Bucherer gibt 5 Stufen der Reaktion an, König und Haller 6.

Als Ausgangspunkt der zur Carbazol-Bildung führenden Umsetzung kommen in erster Linie die Hydrazo-Verbindungen der intermediären Naphthol-Bisulfite in Betracht. Diese Hydrazo-Verbindungen können entweder als solche erhalten bleiben, oder sie können verschiedene Umwandlungen und insbesondere verschiedene Umlagerungen erleiden. Wir fanden auch in der Tat sehr verschiedene Typen der Reaktion verwirklicht. Insbesondere führen die Umlagerungen der Hydrazo-Verbindungen, deren genaue Kenntnis man bekanntlich vor allem den grundlegenden Untersuchungen von P. Jacobson verdankt, natürlich keineswegs alle in weiterer Folge zu Carbazolen. Daher war es für uns wichtig, im einzelnen Falle schnell ein erstes Bild des Reaktionsverlaufes zu gewinnen. Dies erreichten wir mit Hilfe bestimmter analytischer Untersuchungen.

Bei diesen wurden quantitative Ansätze auf die Menge des im resultierenden Reaktionsgemisch vorhandenen Phenylhydrazins, Ammoniaks und Anilins geprüft. Hierbei zeigt die Überlegung Folgendes: Bei quantitativer Hydrazokörper-Bildung ohne darauf folgende Carbazol-Bildung verschwindet das Phenylhydrazin völlig aus der Lösung. Bei quantitativer Carbazol-Bildung tritt pro Mol. verschwundenen Phenylhydrazins 1 Mol. Ammoniak in der Mutterlauge auf. Wird Phenylhydrazin endlich irgendwie zu einer Oxydation verbraucht, so findet man es zur Hälfte als Anilin, zur Hälfte als Ammoniak wieder. Natürlich zersetzt sich Phenylhydrazin auch

¹⁾ Vorangegangene Abhandlung: B. 59, 2458 [1926].

²⁾ C. 1916, II 256; vergl. auch Bull. Soc. chim. France [4] 35, 995 [1921].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 77, 403 [1908]. ⁴⁾ B. 54, 620 [1921].

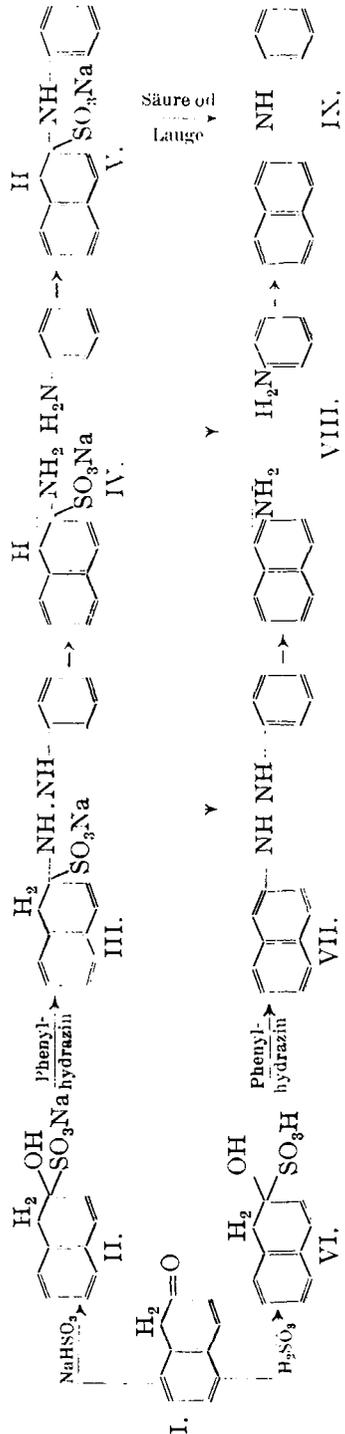
⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 101, 45 [1920].

beim langen Kochen mit Bisulfit allein schon in einem geringen Grade, und natürlich verlaufen die Umsetzungen kaum je quantitativ. Aber alle Möglichkeiten und auch ihre Komplikationen sind fürs erste analytisch erkennbar.

Die analytischen Befunde ergaben nun allerdings ein sehr mannigfaltiges Bild. Ziemlich glatter Verbrauch des Phenylhydrazins unter nahezu ausschließlicher Bildung von Ammoniak war bei einigen Verbindungen der β -Reihe festzustellen. Gerade in diesen Fällen lieferte auch die präparative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes Naphtho-carbazole. In allen diesen Fällen konnten dann weiterhin bei geeigneter Versuchsführung *o,o'*-Diamine im Reaktionsprodukt aufgefunden werden. Die Entstehung dieser Diamine ist nur durch eine Umlagerung primär vorhandener Hydrazokörper zu erklären, welche von Jacobson als „diphenyloide“⁶⁾ bezeichnet wurde.

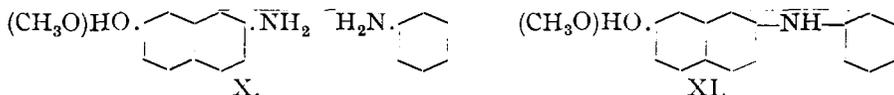
Im einfachsten Falle, beim β -Naphthol, ist das entsprechende Diamin bereits von Bucherer erhalten und in seiner Konstitution völlig richtig erkannt worden. Wir fanden, daß man die Ausbeute an diesem Körper, den Bucherer für ein Nebenprodukt hielt, steigern kann, wenn man die Reaktion vorzeitig abbricht. Dann aber fanden wir weiter, daß das isolierte Diamin durch Kochen mit verd. schwefliger Säure oder Natriumbisulfit-Lösung am Rückflußkühler quantitativ in Naphtho-carbazol übergeführt werden kann. Damit ist wohl bewiesen, daß hier ein Zwischenprodukt, kein Nebenprodukt vorliegt. Die Bildung des Carbazols erfolgte also nach nebenstehendem Schema (I—IX).

In gleicher Weise wie beim β -Naphthol konnten wir auch beim 2,7-Dioxy-naphthalin, sowie bei dessen Monomethyläther die Diamine X isolieren, welche der Bildung de von uns erhaltenen neuen Oxy-naphtho-carbazols XI, bzw. seines Methyläthers vorangehen. Das leicht zersetzliche und sehr reaktive Additionsprodukt

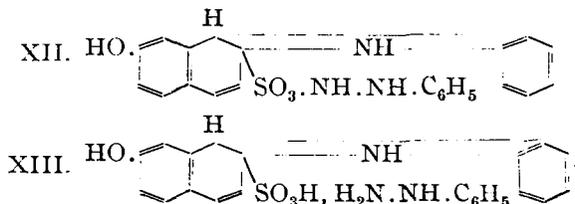


⁶⁾ Wir bezeichnen sie mit O. Gerngroß (Houben-Weyl: Die Methoden d. organ. Chem., IV, 716) als *o, o'*-diphenoide Umlagerung.

dieses Dioxy-naphthalins mit Natriumbisulfit analog Formel II ist schon früher isoliert und beschrieben worden⁷⁾.

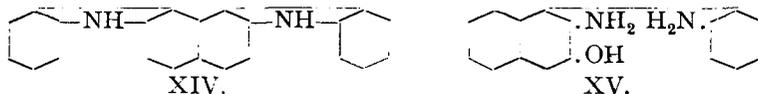


Bisulfit-Additionsprodukte, Natriumsalze von Dihydro-carbazol-sulfonsäuren im Sinne von Formel V, sind häufig schon von Bucherer⁸⁾ beschrieben, aber in ihrer Struktur nicht richtig erkannt⁹⁾ worden. Wir arbeiteten meistens mit schwefliger Säure, und die Derivate der freien Dihydro-sulfonsäuren sind weit leichter zersetzlich als deren Salze. Jedoch konnten wir im Falle des 2.7-Dioxy-naphthalins ein schwer lösliches, kristallisiertes Phenyl-hydrazin-Derivat fassen, dem die Konstitution eines Dihydro-carbazol-Körpers der Formel XII oder XIII zukommen muß; es zeigt typische Eigenschaften von Phenol-Bisulfiten, ist jedoch leichter durch Säure zersetzbar als die meisten von diesen, und liefert bei der Zersetzung durch Alkalien oder Säuren glatt Oxy-naphthocarbazol.



Es will uns übrigens scheinen, daß die Mitwirkung gerade der schwefligen Säure nur im Anfangsstadium notwendig ist, daß aber in den weiteren Stadien auch die durch Zersetzung hydro-aromatischer Additionsprodukte nach Art der Formeln II—V leicht entstehenden, rein aromatischen Formen nach Art von VII—IX den Mechanismus der Reaktion in saurer Lösung glatt ablaufen lassen.

Wir fanden dann weiter, daß man nicht nur eines, sondern auch beide Hydroxyle des 2.7-Dioxy-naphthalins zur Carbazol-Bildung zu zwingen vermag. Es entsteht hierbei der erste wohldefinierte¹⁰⁾ Vertreter der Naphtho-dicarbazole, dem die Formel XIV zukommt.



Beim 2.3-Dioxy-naphthalin ergab die analytische Untersuchung, daß pro Mol. verschwundenen Phenyl-hydrazins nicht nur 1 Mol. Ammoniak, sondern auch sehr angenähert $\frac{1}{2}$ Mol. Anilin sich gebildet hatte¹¹⁾. Die

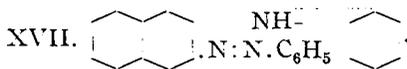
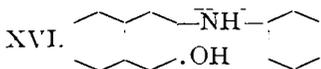
⁷⁾ B. 55, 661 [1922]. ⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 77, 420 [1908].

⁹⁾ vergl. P. Friedländer, l. c.

¹⁰⁾ Bucherer, Journ. prakt. Chem. [2] 103, 265 [1921], schreibt einer von ihm erhaltenen, jedoch nicht analysenreinen und nicht näher untersuchten Substanz die Konstitution eines 2.1, 5.6-Naphtho-dicarbazols zu.

¹¹⁾ Die geringe Menge des gebildeten Oxy-naphthocarbazols vermag, zumal angesichts der gleichfalls geringfügigen reduktiven Spaltung des Phenyl-hydrazins durch schweflige Säure, das analytische Bild nicht zu beeinflussen.

präparative Arbeit lieferte dann als überwiegendes Hauptprodukt der Reaktion eine Verbindung, für welche höchstwahrscheinlich die Konstitution XVII eines Benzolazo-naphtho-carbazols in Betracht kommt. Es hatten also beide OH-Gruppen reagiert¹²⁾. Die analytischen Befunde legten die Annahme nahe, daß die Entstehung dieses Körpers auf die durch Phenylhydrazin bewirkte Oxydation der entsprechenden Hydrazo-Verbindung des 1.2-Naphtho-carbazols zurückzuführen ist. Übrigens konnte auch in diesem Falle, wenn auch in geringerer Ausbeute, das Diamin XV, sowie das Oxy-naphtho-carbazol XVI isoliert werden, deren gegenseitige Beziehung gleichfalls experimentell sicherzustellen war.



Die Gesamtheit unserer an mehreren Beispielen gewonnenen Erfahrungen läßt sich nun mosaikartig zu einem einheitlichen Bilde zusammenfügen. Danach können ursprüngliche, von Ketoformen der Naphthole abgeleitete Hydrazo-Verbindungen, wenn sie nicht als solche erhalten bleiben, irgendwelchen Oxydationen oder irgendwelchen Umlagerungen anheimfallen. Unter den Umlagerungen ist speziell in der β -Reihe die *o,o'*-diphenole besonders bevorzugt. Sie liefert als unmittelbare 2. Stufe der Carbazol-Bildung ein *o,o'*-Diamin, aus welchem sich unter den Bedingungen der Reaktion ohne weiteres durch Ammoniak-Abspaltung ein Carbazol bilden kann. In allen 3 Stufen spielen Bisulfit-Additionsprodukte, die leicht zersetzlich sind, eine Rolle, eine besonders wichtige Rolle aber anscheinend nur in der ersten Stufe.

Auf die praktische Bedeutung der hier aufgedeckten Verhältnisse wird noch zurückgekommen. Hier sei zum Schluß nur noch auf eine theoretische Beziehung hingewiesen. Die Naphtho-carbazol-Synthese ist nämlich offenbar in Parallele zu setzen mit der bekannten Indol-Synthese von Emil Fischer. Bei letzterer liefern die Hydrazone gewisser Ketone durch Erhitzen mit Chlorzink bzw. Salzsäure Indole. Fischers Synthese ist vor einigen Jahren von Robinson¹³⁾ in einer Weise gedeutet worden, die der hier vorgetragenen Theorie der Carbazol-Bildung genau entspricht. Indes ist es dem englischen Forscher und seinen Mitarbeitern niemals gelungen, die von seiner Theorie geforderten Diamine in Substanz zu isolieren. In der aromatischen Reihe ist dies aber sehr wohl möglich. Dadurch werden diese Untersuchungen auch zu einer Stütze der Auffassung von Robinson, und beide, lange Zeit in ihrem Mechanismus so dunklen Kapitel, Indol-Synthese und Carbazol-Bildung, gestatten eine gemeinsame theoretische Auffassung, der zufolge beide auf ein und denselben Spezialfall aus dem Gebiete der Hydrazo-Umlagerungen zurückzuführen sind.

¹²⁾ Die größere Reaktionsfähigkeit der zweiten Hydroxylgruppe beim 2,3-Dioxy-naphthalin gegenüber der 2,7-Verbindung wurde schon von Franzen bei seinen Studien über die Bildung von Naphthyl-hydrazinen (B. 38, 267 [1905]; Journ. prakt. Chem. [2] 76, 209 [1907], 78, 144 [1908]) festgestellt.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 113, 639, 125, 827; C. 1919, I 847, 1924, III 38.

Beschreibung der Versuche.

Bereitung der Phenyl-hydrazin-Bisulfit-Lösung.

Eine gewogene Menge frisch destilliertes Phenyl-hydrazin wird mit der 10-fachen Menge Wasser vermischt und schweflige Säure eingeleitet, bis sich alles vollständig mit gelber Farbe gelöst hat¹⁴⁾. Diese 17.5% Phenyl-hydrazin-Bisulfit enthaltende Flüssigkeit wird im Folgenden kurz als Reaktionslösung bezeichnet.

Analyse von Lösungen, welche Phenyl-hydrazin, Ammoniak und Anilin enthalten.

In einem Teil der Lösung wird das Phenyl-hydrazin volumetrisch als Stickstoff nach Strache¹⁵⁾ bestimmt. In einem anderen Teil wird alkalisch gemacht und nach Zusatz der nötigen Menge Fehlingscher Lösung zur Zerstörung des Phenyl-hydrazins destilliert. Das Destillat wird in $n/10$ -Salzsäure aufgefangen und mit Methylorange als Indicator auf eine Vergleichsfärbung titriert. Nach der Titration versetzt man mit Bromwasser, filtriert das ausgeschiedene Tribrom-anilin ab und wägt. Die Differenz zwischen Titrationswert und Anilin ergibt das Ammoniak. Künstliche Gemische lieferten bei der Analyse befriedigende Werte.

Einige Analysenwerte:

	Blind- ver- such	β- Naph- thol	2,7-Dioxy-naphthalin			2,3- Dioxy- naphthalin	
Kochdauer in Stdn. . . .	102	29	7	37.5	105	16	27
Substanz in g	—	5.0	5.5	5.1733	5.0003	4.8908	10.0
Phenyl-hydrazin in g	5.2435	4.0	4.4573	3.6780	4.0118	4.0200	13.5
Phenyl-hydrazin i. %	—	—	78.1	18.5 (18.3)	0.3	5.9	6.5
Ammoniak in % . . .	4.9	7.7	17.5	21.3	31.7	17.4	18.9
Anilin in %	4.4	0.4	0.1	3.7	7.7	8.4	9.4

Verkochung von β-Naphthol.

5 g Naphthol wurden mit 40 ccm Reaktionslösung etwa 30 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die ausgeschiedene, ölige, nach dem Erkalten harzige Masse wird mit heißem Wasser oder verd. Alkali vom unveränderten Naphthol befreit und hernach mit verd. Salzsäure ausgezogen. Es hinterbleibt das bekannte 1,2-Naphtho-carbazol vom Schmp. 135⁰¹⁶⁾. Ausbeute 15—20%.

o,o'-Diamino-α-phenyl-naphthalin (VIII).

Aus dem salzsauren Filtrat vom Carbazol fällt man mit Alkalien oder besser Ammoniumcarbonat das Diamin in schneeweißen Flocken vom Schmp. 154⁰ aus¹⁷⁾. Ausbeute bis zu 5%.

Titration mit Natriumnitrit-Lösung bekannten Gehaltes: 0.0624 g Sbst. verbrauchen 0.0377 g Natriumnitrit. Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$ (2 Aminogruppen) 0.0368 g.

¹⁴⁾ Eine zwischendurch ausfallende, krystallisierte Substanz wurde als Thiemes Verbindung $C_6H_5.NH.NH_2.H_2SO_3$ (A. 272, 209 [1893]) vom Schmp. 94⁰ erkannt.

¹⁵⁾ Houben-Weyl, Methoden I, 188. ¹⁶⁾ M. Schöpf, B. 29, 265 [1896].

¹⁷⁾ Bucherer und Seide, Journ. prakt. Chem. [2] 77, 403 [1908].

0.5 g Diamin wurden in alkohol. Lösung mit salpetriger Säure reduzierend diazotiert. Es scheidet sich ein Öl ab; man fügt viel Wasser hinzu, läßt gut absitzen, dekantiert die Hauptmenge der Flüssigkeit und äthert aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers resultiert eine bei 310—320° siedende zähflüssige Substanz, unlöslich in Säure und Alkali, leicht löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Die Verbindung, α -Phenyl-naphthalin, wurde nach der Vorschrift ihrer Entdecker¹⁸⁾ in *o*-Benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 94° übergeführt und so identifiziert.

0.2086 g Diamin wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und in die Flüssigkeit Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei die Substanz langsam in Lösung ging. Hierauf wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich das 1.2-Naphtho-carbazol abschied, welches durch den Schmp. 135°, sowie durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen betrug die abgeschiedene Carbazol-Menge 0.1722 g oder 89% d. Th. Im Filtrat ergab eine Ammoniak-Bestimmung die entsprechende Menge Ammoniak.

7-Oxy-1.2-naphthocarbazon (XI).

5 g 2.7-Dioxy-naphthalin wurden mit 40 ccm Reaktionslösung etwa 100 Stdn. erhitzt. Man filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene Harz ab, wäscht mit heißem Wasser aus, löst hernach in Kalilauge, filtriert und versetzt die dunkle, blau fluorescierende Lösung mit Salzsäure. Das in dunklen Flocken sich abscheidende Carbazol wird noch mehrmals umgefällt und schließlich aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bis zu 60%. Es bildet weiße zarte Nadeln vom Schmp. 178°, ist schwer löslich in heißem Wasser, wenig in Ligroin, leicht mit blauer Fluorescenz in Alkali, Äther, Alkohol, Eisessig und Pyridin. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure grün wird. Mit Eisenchlorid, sowie ferner mit Wasserstoffsperoxyd und Chlorkalk gibt es keine Farbenreaktionen. Mit Isatin entsteht in schwefelsaurer Lösung innerhalb 30 Sek. eine braunstichige, tief grüne Färbung. Mit diazotiertem Anilin kuppelt es zu einem fleischroten Farbstoff.

0.002144 g Sbst.: 0.111 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{11}ON$ (Mol.-Gew. 233). Ber. N 6.01. Gef. N 5.97.

Das Oxy-naphthocarbazon liefert, nach Schotten und Baumann behandelt, ein Benzoylderivat, welches farblose Krystalle vom Schmp. 190° (aus wäbr. Alkohol) bildet, in Äther, Alkohol, Benzol und Pyridin leicht löslich, in Ligroin unlöslich ist. In konz. Schwefelsäure löst es sich orangefarbig auf; die Färbung wird auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure erst olivgrün, dann tiefrot.

0.003561 g Sbst.: 0.132 ccm N (20°, 748 mm). - 0.1743 g Sbst.: 3.60 ccm gestellte Barytlösung (1 ccm = 0.0173 g Benzoessäure) (Benzoyl-Bestimmung nach K. H. Meyer). $C_{23}H_{15}O_2N$ (Mol.-Gew. 337). Ber. N 4.14. $C_6H_5.CO$ 30.72. Gef. N 4.15. $C_6H_5.CO$ 31.16.

2.2'-Diamino-7-oxy- α -phenyl-naphthalin (X).

Wenn man das Rohprodukt der vorstehend beschriebenen Kochung des 2.7-Dioxy-naphthalins in der angegebenen Weise zunächst mit Kali auszieht und sodann mit Salzsäure fällt, so kann man aus diesem salzsauren Filtrat durch Zusatz von Ammoniumcarbonat ein Diamin gewinnen. Es fällt hier-

¹⁸⁾ Möhlau und Berger, B. 26, 1199 [1893].

bei in weißen Flocken aus, ist löslich in Säuren und Laugen und leicht zersetzlich. Am besten ist es, das frisch gefällte Produkt sogleich auszuathern und die getrocknete ätherische Lösung verdunsten zu lassen. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung erhält man das salzsaure Salz in farblosen Krystallen, die sich aber auch leicht verfärben. Als das salzsaure Salz im Ölbad auf 200° erhitzt wurde, blieb nach dem Erkalten und Behandeln mit verd. Salzsäure in nahezu quantitativer Ausbeute das 7-Oxy-1.2-naphthocarbazol zurück, welches durch Schmelzpunkt, Reaktionen und Benzoylderivat identifiziert wurde. Im salzsauren Filtrat war die entsprechende Menge Ammoniak nachweisbar.

1.2, 8.7-Naphtho-dicarbazol (XIV).

5 g 2.7-Dioxy-naphthalin und 77 ccm Reaktionslösung wurden 30 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das gebildete Öl wird nach dem Abdekantieren der Mutterlauge mit Kalilauge behandelt, wobei eine hellbraun bis rosa gefärbte Substanz zurückbleibt. Diese behandelt man zur Befreiung von einem beigemengten Farbstoff mit wenig heißem Alkohol, wobei die größeren Krystalle des Dicarbazols oft schon ganz rein zurückbleiben. Der Körper löst sich mit blauer Fluorescenz in Pyridin, heißem Eisessig, Äther und Alkohol; aus letzterem Lösungsmittel läßt er sich umkrystallisieren. Schmp. 338°. Die Krystalle bilden charakteristische, gekreuzte oder an beiden Enden gekrümmte Stäbchen, die stark doppelbrechend und dichroitisch sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure tief grün, welche Färbung nach kurzem Stehen langsam verblaßt.

0.002923 g Sbst.: 0.009276 g CO₂, 0.001149 g H₂O. — 0.002145 g Sbst.: 0.178 ccm N (20°, 740 mm).

C₂₂H₁₄N₂ (Mol.-Gew. 306). Ber. C 86.28, H 4.57, N 9.15. Gef. C 86.55, H 4.40, N 9.20.

Der beigemengte Farbstoff ist vielleicht 7-Benzolazo-1.2-naphthocarbazol. Wir haben diese Substanz u. a. durch Bestimmung der Formanekischen Konstanten charakterisiert; auf die Publikation im einzelnen verzichten wir¹⁹⁾.

Darstellung einer Additionsverbindung aus 2.7-Dioxy-naphthalin, schwefliger Säure und Phenyl-hydrazin.

5 g Dioxy-naphthalin wurden mit 72 ccm Natriumbisulfid-Lösung von 36% versetzt und 6.8 g Phenyl-hydrazin zugegeben, wobei die Verbindung Thiemes grob krystallinisch ausfällt. Die Mischung wird mehrere Stunden am Wasserbade erhitzt. Sie trübt sich während des Kochens stark milchig und scheidet nach dem Erkalten ein dunkles, leichtflüssiges Öl ab. Es wird nun in die Lösung Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei das Öl langsam fest und grobkörnig wird. Nach dem Filtrieren und Trocknen wird es vom unveränderten Dioxy-naphthalin und anderen organischen Verunreinigungen durch Waschen mit Äther befreit und dann wiederholt mit 2-proz. Salzsäure gewaschen.

Die hinterbleibende, gelblichweiße Substanz schmilzt bei 193° unter stürmischer Gasentwicklung, ist löslich in Alkohol, Alkali und heißem Wasser, unlöslich in Äther und verd. Säuren. In alkalischer Lösung kuppelt die Verbindung, in saurer nicht; eine Eisenchlorid-Reaktion gibt sie nicht. Die

¹⁹⁾ Näheres bei F. Niszel, Dissertat. Brünn 1926.

Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich gelb und wird auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure zuerst dunkelgrün und dann schnell rotbraun.

Die alkalische Lösung der Substanz ist durch Säuren nicht wieder zu fällen, wohl aber kann man aus ihr etwas (nicht alles) Phenyl-hydrazin ausäthern. Beim Erwärmen, schon bei Umkrystallisations-Versuchen, spaltet die Substanz leicht Phenyl-hydrazin ab. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sich nach vorübergehender roter Lösung 7-Oxy-1.2-naphthocarbazol ab. Die Verbindung bildet sich auch beim Kochen der Substanz mit Lauge, wobei Ammoniak nicht nachweisbar ist.

0.001745 g Sbst.: 0.167 ccm N (22° , 739 mm). — 0.1146 g Sbst.: 0.0724 g BaSO₄ (Liebig). — 0.3616 g Sbst.: 23.0 ccm N (Blindversuch 1.8 ccm N) (23° , 738 mm), (Phenyl-hydrazin-Bestimmung nach Strache).

C₂₂H₂₁O₄N₃S. Ber. Gesamt-N 9.93, Phenyl-hydrazin-N 6.62, S 7.56.
Gef. „ „ 10.57, „ „ 6.40, „ 7.18.

Die Verbindung konnte auch auf folgende Weise erhalten werden: Man bereitet aus 5 g Dioxy-naphthalin durch 60–80-stdg. Kochen mit 20 ccm Natriumbisulfit-Lösung auf dem Wasserbade und nachherige Filtration eine Lösung des Keton-Bisulfit-Additionsproduktes und versetzt diese mit E. Fischers Reagens. Nach mehrwöchigem Stehen schied sich in kleiner Menge die obige Dihydro-carbazol-Verbindung vom Schmp. 193⁰ aus.

7-Methoxy-1.2-naphthocarbazol.

1 g Methyläther des 2.7-Dioxy-naphthalins²⁰⁾ vom Schmp. 117⁰ wurde mit 15 ccm Natriumbisulfit-Lösung und 1.4 g Phenyl-hydrazin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. In die erkaltete Mischung leitet man SO₂ ein; das bald fest werdende abgeschiedene Öl wird abfiltriert, zunächst durch Waschen mit Alkali vom unveränderten Äther getrennt und sodann durch verd. Salzsäure in 2 Tle. zerlegt. Der unlösliche Anteil ist das 7-Methoxy-1.2-naphthocarbazol, farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. 191⁰. Die Substanz gibt in konz. Schwefelsäure eine goldgelbe Lösung, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure vorübergehend grün wird.

Die gleiche Verbindung erhält man durch Methylierung des 7-Oxy-1.2-naphthocarbazols mit Dimethylsulfat und Alkali.

7-Methoxy-2.2'-diamino- α -phenyl-naphthalin.

Diese Verbindung ist im salzsauren Filtrat des obigen Äthers enthalten und durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat fällbar. Sie verfärbt sich beim Liegen an der Luft, löst sich leicht in Äther und Alkohol mit blauer Fluorescenz, ist aus ätherischer Lösung durch trocknes Salzsäuregas als Salz fällbar und schon durch Verkochen mit schwefliger Säure in das Carbazol zu verwandeln.

Verkochung von 2.3-Dioxy-naphthalin.

Das verwendete Präparat (Schuchardt) schmolz bei 159⁰. Es gibt mit Eisenchlorid eine tief blaue Färbung, die auf Zusatz von Alkali über violett hellrot wird. Die Farbenreaktion ist beliebig oft umkehrbar.

²⁰⁾ Bünzly und Decker, B. 38, 3272 [1905]. — O. Fischer und Hammer-schmidt, Journ. prakt. Chem. [2] 94, 24 [1916].

10 g Dioxy-naphthalin wurden mit 140 ccm Reaktionslösung etwa 50 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und hernach erkalten gelassen. Es scheidet sich ein Harz ab.

3-Oxy-1.2-naphthocarbazol (XVI).

Das eben erwähnte Harz wird zunächst wiederholt mit heißem Wasser gewaschen und sodann mit Alkali behandelt. Es gehen etwa 15% des Rohproduktes in Lösung. Das aus der Lösung ausgefällte Präparat wird durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Dioxy-naphthalin möglichst befreit. Die Substanz ist in Äther, Pyridin und Alkohol leicht löslich; die Lösungen zeigen auffallenderweise keine Fluorescenz. Die empfindliche Substanz kuppelt mit diazotiertem Anilin zu einem alkaliunlöslichen, roten Farbstoff. Das Präparat zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Es liefert wohl ein Benzoylderivat nach Schotten und Baumann, allein auch dieses schmolz nur sehr unscharf. Sowohl der Oxykörper selbst, als auch das Benzoylderivat geben die Schwefelsäure-Salpetersäure-Reaktion der Carbazole.

3-Oxy-2.2'-diamino- α -phenyl-naphthalin (XV).

Aus dem salzsauren Filtrat des Oxykörpers fällt Ammoniumcarbonat das Diamin in weißen Flocken, die in Säure, Lauge, Äther und Alkohol leicht löslich sind. Im reinen Zustande schmilzt es bei 109–110°. Es läßt sich diazotieren und verkuppeln. Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Ätherlösung des Diamins schön krystallinisch gewonnen.

Suspendiert man das Oxy-diamin in Wasser, leitet schweflige Säure bis zur Auflösung ein und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich unter Bildung von Ammoniak allmählich das 3-Oxy-1.2-naphthocarbazol ab.

3-Benzolazo-1.2-naphthocarbazol (XVII).

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes des 2.3-Dioxy-naphthalins ist in Säure und Lauge unlöslich. Man extrahiert mit Äther, nimmt nach dem Abdestillieren des Äthers in Benzol auf, fällt mit überschüssigem Ligroin und wiederholt die Operation mehrmals. Das schließlich erhaltene, gelbbraune Präparat ist leicht löslich in Äther, Benzol, Pyridin, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen zeigen intensiv rote Farbe und blaue Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst sich der Stoff dunkelgrün, wird auf Zusatz von Salpetersäure rot und dann langsam orange-gelb. Versuche reduktiver Spaltung führten bisher zu keinen wohldefinierten Spaltstücken; anscheinend entsteht eine leicht oxydable Hydrazo-Verbindung. Die Substanz wurde weiterhin durch spektroskopische Untersuchung, insbesondere auch durch eine spektrographische Aufnahme charakterisiert²¹⁾.

Das Reaktionsprodukt des 2.3-Dioxy-naphthalins enthielt übrigens auch alkali- und äther-unlösliche Anteile; sie sollen bei Gelegenheit näher untersucht werden.

Brünn, Deutsche Techn. Hochschule, Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie.

²¹⁾ Näheres bei F. Niszel, Dissertat. Brünn 1926.