

Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol und Phtalsäureanhydrid

von

stud. phil. **Franz Ehrenreich.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 19. Oktober 1911.)

Durch Kondensation äquimolekularer Mengen Carbazol und Phtalsäureanhydrid erhielt Stümmer¹ Carbazol-N-Phtaloylsäure, gleichzeitig konnte er das Entstehen geringer Mengen einer Säure vom Schmelzpunkt 312° beobachten, die er vermutlich als Carbazol-C-Monophtaloylsäure ansprach.

Ich habe diese Säure nach den Angaben von Stümmer dargestellt und dieselbe mit einem nach der Vorschrift von Schöll und Neovius² dargestelltem Präparat von Carbazol-Diphtaloylsäure verglichen, wobei die Identität beider Säuren sichergestellt werden konnte.

Im Anschluß an die Arbeit Stümmers habe ich, von Herrn Prof. Goldschmiedt veranlaßt, den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei Methylcarbazol und Phtalsäureanhydrid studiert, wobei der Eintritt des Phtalsäurerestes an den Stickstoff ausgeschlossen war.

Unter Anwendung äquimolekularer Mengen von Methylcarbazol und Phtalsäureanhydrid entsteht als Hauptprodukt Methylcarbazolphtaloylsäure, daneben in geringen Mengen Methylcarbazoldiphtaloylsäure; die Ausbeute an Diphtaloyl-

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 411 (1907).

² Berl. Ber., 44, 1249 (1911).

säure wird jedoch bei Anwendung der doppelten Menge von Phtalsäureanhydrid beträchtlich erhöht.

Meine Untersuchungen waren größtenteils abgeschlossen, als die Arbeit von Scholl und Neovius¹ erschien, welche die Darstellung von Carbazoldiphtaloylsäure mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion zum Gegenstand hat.

Darstellung von Methylcarbazol.

Nach Graebe² wird ein Teil Carbazolkalium im Bombenrohr mit der fünf- bis sechsfachen Menge Jodmethyl 4 Stunden auf 170 bis 190° erhitzt. Ich erhielt nach dieser Methode stets intensiv blau gefärbte Produkte, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol zwar den für Methylcarbazol angegebenen Schmelzpunkt von 87° zeigten, jedoch niemals vollkommen farblos zu erhalten waren.

Ich versuchte daher Jodmethyl bei niedrigerer Temperatur auf Carbazolkalium einwirken zu lassen und fand, daß schon bei Zimmertemperatur in der kürzesten Zeit nahezu quantitative Umsetzung erfolgte. Das so entstandene Methylcarbazol war farblos und zeigte nach Auswaschen des bei der Reaktion gebildeten Jodkaliums mit Wasser sogleich den richtigen Schmelzpunkt.

In ebenso glatter Weise wurde Methylcarbazol durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Carbazolkalium erhalten. Carbazolkalium wurde in der Kälte mit einem Überschuß von Dimethylsulfat 1 bis 2 Stunden stehen gelassen, das Reaktionsprodukt zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats mit ammoniakhaltigem Wasser digeriert und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute war auch hier nahezu quantitativ.

Phtaloylierung von Methylcarbazol.

In meinen Kondensationsversuchen verwendete ich mit Vorteil Benzol als Lösungsmittel. Veranlaßt hierzu wurde ich

¹ Berl. Ber., 44, 1250 (1911).

² Annalen, 202, 23 (1880).

durch die Untersuchungen, welche Halla¹ kürzlich im hiesigen Laboratorium über die Verwendbarkeit von Benzol als Lösungsmittel bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion durchgeführt hat. 9 g Phtalsäureanhydrid und 10 g Methylcarbazol wurden mit 300 *cm*³ Benzol übergossen und bei Wasserbadtemperatur allmählich 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach achtstündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt, eine kompakte, dunkelgefärbte Masse, wurde nach Abgießen des Benzols mit Eisstückchen versetzt und dann nach Zusatz von Salzsäure 12 Stunden stehen gelassen; die anfangs zähe Masse wurde körnig und färbte sich lichtgrün. Nach Entfernen der salzsauren Lösung wurde der Rückstand durch einige Stunden in der Kälte mit Ammoniak digeriert, wobei alles bis auf einen kleinen Rest in Lösung ging. Auf Zusatz von Salzsäure fiel aus der ammoniakalischen Lösung ein flockiger, weißer Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Waschen mit Wasser getrocknet wurde. Ausbeute 15 g. Das völlig trockene Rohprodukt wurde vorerst erschöpfend mit Benzol in der Siedehitze extrahiert. Der benzolische Extrakt hinterließ nach Abdestillieren des Benzols einen harzigen Rückstand, welcher in Ammoniak gelöst wurde. Aus dieser Lösung konnten durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure und Umkrystallisieren der mittleren Fraktion aus heißem Wasser geringe Mengen Benzoylbenzoesäure gewonnen werden. Aus dem in Benzol ungelöst gebliebenen Reaktionsprodukt wurde durch Extraktion mit heißem Alkohol ein Körper erhalten, der in schönen schwach gelbgefärbten Rhomben krystallisierte und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos erhalten wurde. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 232°. Ausbeute 8 g.

Wie die näheren Untersuchungen ergaben, lag hier Methylcarbazol-Monophtaloylsäure vor. Die mit Alkohol erschöpfend extrahierte Masse wurde durch anhaltendes Kochen mit einem großen Überschuß von Eisessig in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten schied sich ein Körper in farblosen Nadeln

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 637 (1911); siehe auch G. Heller und K. Schülke, Berl. Ber., 51, 3627 (1908).

ab, welcher bei 330° unter Zersetzung schmolz und den Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig nicht mehr änderte. Ausbeute 3 g.

Auf Grund der Analyse wurde dieser Körper als Methylcarbazol-Diphtaloylsäure erkannt. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von äquimolekularen Mengen Phtalsäureanhydrid auf Methylcarbazol in Benzollösung, als Hauptprodukt Methylcarbazol-Monophtaloylsäure, als Nebenprodukt Methylcarbazol-Diphtaloylsäure und geringe Mengen von Benzoylbenzoesäure. Die Ausbeute von Methylcarbazol-Diphtaloylsäure konnte bei dieser Reaktion, wie zu erwarten war, durch Anwendung der doppelten Menge Phtalsäureanhydrid beträchtlich erhöht werden.

Es wurden ferner auch Kondensationsversuche unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt. Die hierbei gefundenen Resultate können dahin zusammengefaßt werden, daß dieses Verfahren zur Darstellung von Methylcarbazol-Monophtaloylsäure weniger geeignet erscheint, hingegen günstigere Resultate bezüglich der Ausbeute an Methylcarbazol-Diphtaloylsäure erzielen läßt.

Methylcarbazol-Monophtaloylsäure.

Die Säure krystallisiert in großen, schön ausgebildeten Rhomben vom Schmelzpunkt 232° . Sie ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sie eine charakteristische kirschrote Färbung, die auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure in Grün umschlägt.

0.3972 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation 12.4 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ normalen Lauge.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$
Molekulargewicht	320	329

- I. 0.2200 g Substanz gaben 0.6150 g Kohlendioxyd und 0.0928 g Wasser.
- II. 0.2699 g Substanz gaben bei 18° und 749 mm Barometerstand 9.35 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{15}O_3N$
C	76·20	—	76·59
H	4·63	—	4·56
N	—	4·38	4·26

Die Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer läßt sich nicht quantitativ durchführen; auch nach wiederholtem Zurückgießen der Jodwasserstoffsäure in das Zeretzungsgefäß wird Alkyl vom Stickstoff nicht vollständig abgespalten.

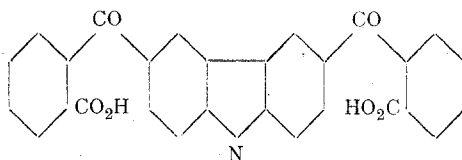
0·2101 g Substanz gaben 0·0940 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{20}H_{12}O_3N(CH_3)$
(N)CH ₃	2·85	4·50

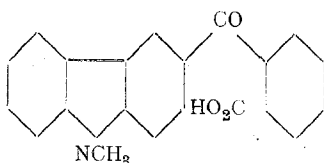
Wie schon Herzig und Meyer¹ bemerken, ist bei stickstoffalkylierten Verbindungen, die keiner Salzbildung fähig sind, eine quantitative Abspaltung von Alkyl nicht zu erwarten. In solchen Fällen hat die Reaktion lediglich einen qualitativen Wert.

Struktur der Säure. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die in Carbazol eintretenden Substituenten in erster Reihe die Parastellung zum Stickstoff aufsuchen; Scholl und Neovius geben aus diesem Grunde der Carbazoldiphtaloylsäure folgende Strukturformel:



Analog würde meine Säure als Methylcarbazol-3-phthaloyl-säure aufzufassen sein.

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 625 (1894).



In seinen Untersuchungen »Über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure« hat Goldschmiedt¹ zeigen können, daß negative Substituenten auf die Haftenergie von Alkyl am Stickstoff einen lockernden Einfluß ausüben. Dieser Einfluß ist in *p*-Stellung der größte, in *m*-Stellung der geringste. Da nach den Beobachtungen Goldschmiedt's Methylcarbazol beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Halogenalkyl abzuspalten vermag — nach 8 Stunden nahezu die Hälfte des theoretischen Wertes —, so war zu erwarten, daß Methylcarbazolphtaloylsäure noch beträchtlichere Mengen von Halogenalkyl bei gleicher Behandlung abspalten würde. Dies war jedoch, wie der Versuch lehrte, keineswegs der Fall.

0·3120 g Substanz gaben in 8 Stunden 0·0417 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₂ O ₃ N(OH ₃)
N(CH ₃)	0·856	4·50

Das ist 19·0% des gesamten Methyls.²

Die Haftenergie von Alkyl am Stickstoff wird hier demnach, entgegen den bisherigen Erfahrungen, durch den Eintritt der Phtaloylgruppe erhöht, noch auffallender ist die Erscheinung bei Methylcarbazoldiphtaloylsäure; diese spaltet bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure keine Spur von Halogenalkyl ab.²

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 707 (1903); 27, 869 (1906); 28, 1063 (1907).

² Es ist in Betracht zu ziehen, daß die Jodwasserstoffsäure die Ringschließung zu einem Anthrachinon und weiter die Reduktion zu einem Anthracenderivat bewirken dürfte, jedenfalls aber die Substanz verändert (Ullmann, A. 291, 17), so daß die Abspaltungsgeschwindigkeit, die hier festgestellt wurde, nicht jene der Phtaloylsäure ist.

Da nach den Beobachtungen Goldschmiedt's negative Substituenten in *m*-Stellung den geringsten lockernden Einfluß auf die Alkylgruppe ausüben, liegt die Vermutung nahe, daß die Phtaloylierung von Carbazol in *m*-Stellung zu der Stickstoffbindung des Carbazolkernes stattfindet. Ein sicherer Schluß läßt sich jedoch aus dieser vereinzelt Beobachtung nicht ziehen.

Diese Auffassung wäre in Übereinstimmung mit der von Goldschmiedt und Lipschitz¹ für Fluorenylbenzoesäure bewiesenen Struktur, wonach die Phtaloylierung von Fluoren in *p*-Stellung zur Diphenylbindung stattfindet.

Methylcarbazol-Phtaloylsäuremethylester.

In einer Reihe von Untersuchungen hat Goldschmiedt² und seine Schüler, sowie Hans Meyer³ zeigen können, daß Orthoketonsäuren befähigt sind, isomere Ester zu bilden, analog den Orthoaldehydsäuren, die Wegscheider⁴ untersucht hat.

Goldschmiedt und Lipschitz haben bei der Fluorenylbenzoesäure, Fluorenonoylbenzoesäure, Naphtoylbenzoesäure und Stümmer bei Biphenylenoxyd-Keto-*o*-Benzoesäure isomere Ester erhalten können, indem sie einerseits das Silbersalz der Säuren mit Halogenalkyl, andererseits die Säurechloride — dargestellt mit Hilfe von Phosphortrichlorid — mit Alkohol behandelten.

Hans Meyer hat in einigen Fällen, so bei Benzoyl- und Toluylbenzoesäure mit Hilfe von Thionylchlorid strukturisomere Ester erhalten können, indem er zugleich zeigte, daß *o*-Ketonsäuren zur Bildung isomerer Säurechloride befähigt sind.

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1167 (1904).

² Berl. Ber., 36, 4034 (1903); Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904) und 28, 411 (1907).

³ Monatshefte für Chemie, 22, 787 (1901); 25, 475 (1904) und 25, 1177 (1904).

⁴ Ebenda, 13, 252, 702 (1892); 14, 311 (1893); 17, 111 (1896); 23, 369 (1902); 24, 790 (1903).

Mir gelang es nicht, aus Methylcarbazol-Phtaloylsäure isomere Ester zu erhalten. Silbersalz und Säurechlorid, dargestellt mit Phosphortrichlorid gaben denselben Ester.

Mit Thionylchlorid behandelt, gab die Säure einen Körper, der auf Zusatz von Alkohol völlig unverändert blieb und auch bei anhaltendem Kochen nicht in Lösung ging.¹ Auf diesem Wege konnte daher ein Ester nicht gewonnen werden.

Darstellung aus dem Silbersalz. 2 g Säure wurden in Ammoniak gelöst und nach Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks das Silbersalz durch Silbernitrat in Form eines weißen amorphen Niederschlages erhalten.

0·2190 g Substanz hinterließen beim Glühen 0·0551 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}ONCOOAg$
Ag	25·16	25·00

Das Silbersalz wurde nach dem Trocknen bei 100° mit überschüssigem Jodmethyl 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Jodmethyl, welches den Ester gelöst enthielt, vom abgeschiedenen Jodsilber abfiltriert, mit einem Überschuß von Methylalkohol versetzt und in offener Schale stehen gelassen, wobei sich der Ester nach einiger Zeit in Form von monoklinen Prismen ausschied. Der Ester zeigte nach dem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 146°.

0·2600 g Substanz gaben 0·1668 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}ONCOOCH_3$
CH_3O	8·5	9·03

Darstellung aus dem Chlorid.

Die Säure wurde mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad behandelt, wobei nach kurzer Zeit vollständige Lösung

¹ Es liegt die Vermutung nahe, daß durch die Einwirkung von Thionylchlorid eine Kondensation der Phtaloylsäure zu einem Anthrachinonderivat bewirkt wurde.

eintrat. Das überschüssige Phosphortrichlorid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, eine grün gefärbte, glasige Masse mit Methylalkohol erwärmt. Aus der alkoholischen, mit Tierkohle entfärbten Lösung fiel der Ester in Prismen aus. Er zeigte nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt, 146° . Die Krystallform, der Schmelzpunkt sowie der Mischschmelzpunkt wiesen unzweideutig darauf hin, daß der aus dem Chlorid dargestellte Ester identisch ist mit dem aus dem Silbersalz gewonnenen.

In seinen Untersuchungen über die »Konstitutionsbestimmung der Orthoketonsäurederivate« kommt Hans Meyer¹ zu dem Schluß, daß die mittels Diazomethan oder aus dem Silbersalz erhaltenen Ester die normalen sind, den aus den Säurechloriden dargestellten Estern aber vorwiegend die Struktur von Pseudoestern zukommt.

Hiernach ist der von mir dargestellte Methylcarbazol-Phtaloylsäuremethylester als normaler Ester anzusehen.

Der ψ -Ester konnte nicht erhalten werden.

Methylcarbazol-Diphtaloylsäure.

Diese Säure ist in den gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich, nur Eisessig vermag bei langem Kochen dieselbe in Lösung zu bringen, woraus sie in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 330° krystallisiert. Zur Analyse wurde sie mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Säure zeigt wie die Monophtaloylsäure mit konzentrierter Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, die jedoch mit konzentrierter Salpetersäure gelb wird.

0·1761 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation $7\cdot3\text{ cm}^3\frac{1}{10}$ normaler Lauge.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$
Molekulargewicht	482	477

- I. 0·3258 g Substanz gaben 0·8658 g Kohlendioxyd und 0·1177 g Wasser.
- II. 0·3765 g Substanz gaben bei 20° und 741 mm Barometerstand 10 cm^3 Stickstoff.

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 1236 (1907).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{29}H_{19}O_6N$
	I	II	
C	72·50	—	72·95
H	3·99	—	3·98
N	—	3·10	2·94

Methylimidbestimmung.

0·2600 g Substanz gaben 0·0828 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
(N) CH_3	2·04	3·14

Aus den bei Methylcarbazol-Phtaloylsäure erörterten Gründen kommt der Methylimidbestimmung auch hier nur qualitative Bedeutung zu.

Die Säure spaltet selbst bei achtstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nicht die geringste Spur Halogenalkyl ab.

Methylcarbazol-Diphtaloylsäuredimethylester.

2 g Methylcarbazol-Diphtaloylsäure wurden in Ammoniak gelöst und mit der äquivalenten Menge Silbernitrat das Silbersalz dargestellt.

0·3500 g Substanz hinterließen beim Glühen 0·1085 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{17}O_2N(COOAg)_2$
Ag	31·00	31·25

Das bei 100° getrocknete Silbersalz wurde mit Jodmethyl 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, die Lösung vom Jodsilber abfiltriert und nach Zusatz von Methylalkohol einer langsamen Verdunstung ausgesetzt. Es schieden sich hierbei verhältnismäßig geringe Mengen Neutralester ab. Wird das Silbersalz mit Jodmethyl mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an

Neutralfester. Er krystallisiert aus Alkohol in großen, weißen Prismen vom Schmelzpunkt 196° .

0·2281 g Substanz gaben 0·2086 g AgJ.

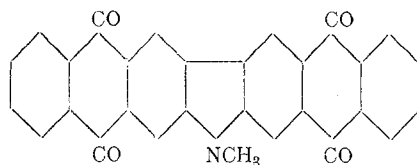
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{17}O_2(COOCH_3)_2$
CH_3O	12·10	12·28

Diphtaloyl-Methylcarbazol.

Scholl und Neovius¹ haben gezeigt, daß sich Carbazol-diphtaloylsäure durch konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen auf 90° zu Diphtaloylcarbazol kondensieren läßt.

In gleicher Weise läßt sich auch Methylcarbazol-Diphtaloylsäure leicht in Diphtaloylmethylcarbazol überführen. Von den beiden für Diphtaloylcarbazol möglichen Strukturformeln geben Scholl und Neovius der linearen den Vorzug, indem sie von der Erwägung ausgehen, daß für den Eintritt von Substituenten in den Carbazolkern die *p*-Stellung zur Diphenylbindung sowie die *p*-Stellung zum Stickstoff die begünstigten sind. Analog ist mein Kondensationsprodukt als 2, 3, 6, 7-Diphtaloylmethylcarbazol aufzufassen.



2 g Methylcarbazol-Diphtaloylsäure wurden mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 105° erhitzt, die Schwefelsäure vorsichtig in kaltes Wasser gegossen und das sich abscheidende graugrüne Kondensationsprodukt mit Ammoniak längere Zeit gekocht.

Der Körper ist in den meisten Solventien unlöslich, aus Chinolin wurde er in rötlichgelb gefärbten Täfelchen erhalten,

¹ L. c.

die beim Erhitzen auf eine Temperatur von 400° nicht zum Schmelzen gebracht werden konnten.

Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt blauviolette Lösung, die auf Zusatz von Salpetersäure orange gefärbt erscheint.

0·2471 g Substanz gaben 0·7134 g Kohlendioxyd und 0·0780 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{15}O_4N$
C	78·73	78·91
H	3·47	3·40

Methylimidbestimmung.

0·2584 g Substanz gaben 0·0603 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
(N)CH ₃	1·5	3·4

Es sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Goldschmiedt für die Zuweisung der Untersuchung und Herrn Prof. Kirpal für die gütige Unterstützung und Förderung bei der Durchführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.