

Über einige neue Carbazolderivate

von

Bruno Levy

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1912.)

Graebe und Behaghel¹ haben Methyl und Äthylcarbazol dargestellt, indem sie Carbazolkalium mit Jodalkyl auf 170 bis 190° im Bombenrohr erhitzen; Ehrenreich hat kürzlich im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, daß Carbazolkalium schon bei Zimmertemperatur mit Methyljodid reagiert und nahezu quantitativ bei dieser Temperatur in Methylcarbazol übergeführt wird. Es war zu erwarten, daß auch andere Halogenalkyle auf Carbazolkalium schon bei niedrigerer Temperatur als der von Graebe und Behaghel gewählten einwirken würden. Herr Prof. Goldschmiedt hat mich daher veranlaßt, Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen.

Zur Untersuchung gelangten folgende Halogenalkyle: Äthyljodid, norm. Propyljodid, Isopropyljodid, norm. Butyljodid, sec. Butyljodid, Isobutyljodid, Isoamyljodid, sec. Amyljodid, Allyljodid, Benzylchlorid, Triphenylmethylchlorid. Es zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, wie zu erwarten war, von der Natur des Alkyls in hohem Maße abhängig ist; mit steigendem Molekulargewicht nimmt dieselbe rasch ab, wird aber durch doppelte Bindung beträchtlich erhöht; auch Benzylchlorid ist sehr reaktionsfähig, Verzweigung der Kohlenstoffkette im Alkyl bewirkt Depression der Reaktionsgeschwindigkeit. Bemerkenswert ist, daß auch Triphenylmethylchlorid, bei dem man aus sterischen Gründen eine Einwirkung auf

¹ Annalen, 202, 23 (1880).

Carbazokalium nicht erwarten sollte, doch schon bei der Temperatur des siedenden Benzols unter Bildung von Triphenylmethylcarbazol reagiert. Äthylcarbazol wurde mit guter Ausbeute durch Einwirkung von Äthyljodid auf Carbazokalium während 24 Stunden bei Zimmertemperatur gewonnen. Eine Erwärmung der Reaktionsmasse, wie sie bei der Bildung des Methylcarbazols auftritt, wurde beim Zufügen des Carbazokaliums und Äthyljodides nicht beobachtet.

Propyl und Isopropylcarbazol bildeten sich innerhalb drei Tagen bei Zimmertemperatur nur in geringen Mengen, bei fünfständigem Erwärmen des Carbazokaliums mit dem betreffenden Alkyljodid erhielt ich eine gute Ausbeute an Propyl- und Isopropylcarbazol, dabei erwies sich das Propyljodid, wenn auch in geringem Maße, reaktionsfähiger als das Isopropyljodid. Die Butyljodide reagierten innerhalb 3 Tagen bei Zimmertemperatur fast gar nicht, auch nach fünfständigem Erwärmen war die Umsetzung noch recht unvollkommen, am besten reagierte das normale Butyljodid, am schlechtesten das tertiäre. Bei dem sec. Amyl- und Isoamyljodid ließen sich bei Zimmertemperatur nach 3 Tagen nur Spuren eines Reaktionsproduktes beobachten: nach fünfständigem Erwärmen auf dem Wasserbad war die Ausbeute klein. Die Reaktionsfähigkeit der beiden Halogenalkyle war fast gleich. Allyljodid reagierte mit Carbazokalium schon bei Zimmertemperatur, wobei beträchtliche Erwärmung eintrat. Benzylchlorid gab ebenfalls schon bei Zimmertemperatur Benzylcarbazol; auf dem Wasserbad erwärmt war die Reaktion nach 5 Stunden fast vollständig.

Experimenteller Teil.

Äthylcarbazol.

Überschüssiges Jodäthyl wurde unter zeitweisem Umrühren auf 5 g fein verteiltes Carbazokalium bei Zimmertemperatur einwirken gelassen. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde die Lösung vom Niederschlag getrennt, das überschüssige Jodäthyl abdestilliert, wobei geringe Mengen Äthylcarbazols erhalten wurden, die Hauptmenge des Reaktionsproduktes befand sich im Niederschlag und wurde daraus durch Extraktion

mit Alkohol gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren zeigte der Körper den von Graebe und Behaghel für Äthylcarbazol angegebenen Schmelzpunkt von 68° .

Propylcarbazol.

5 g fein gepulvertes Carbazolkalium wurden 3 Tage auf einen Überschuß von norm. Propyljodid bei Zimmertemperatur einwirken gelassen, hierauf der Niederschlag von der Lösung getrennt; nach Abdestillieren des überschüssigen Propyljodids erhielt ich 0.6 g Rückstand, der größtenteils aus Propylcarbazol bestand. Der im Propyljodid ungelöst gebliebene Teil bestand aus unverändertem Carbazolkalium.

5 g Carbazolkalium wurden mit überschüssigem Propyljodid 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und darauf die Reaktion unterbrochen. Die Hauptmenge des Propylcarbazols befand sich im überschüssigen Propyljodid gelöst und wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 50° erhalten. Aus dem im Propyljodid ungelösten Teil wurden noch geringe Mengen von Propylcarbazol gewonnen. Ausbeute in Summe 4 g. Durch Lösen von Propylcarbazol in wenig Alkohol und Hinzufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure wurde ein in schönen, dunkelroten Nadeln krystallisierendes Pikrat gewonnen. Nach einmaligem Umkrystallisieren war dasselbe rein und schmolz bei 98° .

0.2336 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 14.4 cm^3 Stickstoff bei 28° und 742 mm Druck.

In 100 Teilen

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15} \text{H}_{15} \text{N}$
N	6.76	6.7

Isopropylcarbazol.

5 g Carbazolkalium wurden 3 Tage unter zeitweisem Umrühren auf überschüssiges Isopropyljodid bei Zimmertemperatur einwirken gelassen, wobei der größte Teil von

Carbazolkalium unverändert blieb, es konnte nur 0.4 g Isopropylcarbazol gewonnen werden.

5 g Carbazolkalium wurden mit überschüssigem Isopropyljodid 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse wurden 3 g Isopropylcarbazol gewonnen. Schmelzpunkt 120°. Auch hier war die Hauptmenge des gebildeten Isopropylcarbazols im überschüssigen Isopropyljodid gelöst. Das Pikrat wurde auf die gleiche Weise wie beim vorhergehenden Präparat, erhalten; es kristallisiert in dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

0.2292 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 14.1 cm³ Stickstoff bei 24° und 7.44 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ N
N	6.6	6.7

Normales Butylcarbazol.

5 g Carbazolkalium wurden bei Zimmertemperatur mit norm. Butyljodid 3 Tage stehen gelassen, die Ausbeute an Butylcarbazol betrug 0.4 g. 5 g Carbazolkalium wurden mit einem Überschuß an norm. Butyljodid 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; auf die gewöhnliche Weise aufgearbeitet, erwies sich der im Butyljodid ungelöst gebliebene Rückstand als Jodkalium und Carbazolkalium, während das gebildete Butylcarbazol sich im überschüssigen Butyljodid völlig gelöst befand. Das Butylcarbazol wurde nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol in langen nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 58° erhalten. Ausbeute 2 g. Das Pikrat kristallisiert in langen, rubinroten Nadeln vom Schmelzpunkt 89°.

0.2137 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 12.8 cm³ Stickstoff bei 23° und 140 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N
N	6.5	6.27

Sec. Butylcarbazol.

Die Ausbeute an Butylcarbazol bei fünftägigem Einwirken von sec. Butyljodid auf 5 g Carbazolkalium betrug 0·3 g. 5 g Carbazolkalium gaben nach fünfständigem Erwärmen mit überschüssigem sec. Butyljodid auf dem Wasserbade zirka 2 g sec. Butylcarbazol, welches als Öl erhalten wurde und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in kurzen, roten Nadeln vom Schmelzpunkte 64°. Es wurde versucht durch Zersetzen des Pikrates mittels Ammoniak das sec. Butylcarbazol in krystallisiertem Zustande zu erhalten, was jedoch ebenfalls nicht gelang.

0·1313 g des über Schwefelsäure getrockneten Pikrates gaben 15·1 cm³ Stickstoff bei 23° und 746 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N·C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ O
N	12·6	12·39

Isobutylcarbazol.

Bei der Einwirkung von Carbazolkalium auf Isobutyljodid in der Kälte unter Einhaltung der allgemein gewählten Bedingungen wurden 0·2 g Isobutylcarbazol gewonnen. Bei fünfständigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurden 1·5 g Isobutylcarbazol als Öl erhalten, das ebenfalls nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Das Pikrat krystallisiert in hellroten Nadeln vom Schmelzpunkt 177°.

0·1425 g des über Schwefelsäure getrockneten Pikrates gaben 17·4 cm³ Stickstoff bei 23° und 744 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N·C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ O
N	12·7	12·39

Isoamylcarbazol.

Bei der Einwirkung von Isoamyljodid auf Carbazolkalium wurden nur Spuren eines Reaktionsproduktes erhalten. In der

Wärme gaben 5 g Carbazolkalium in 5 Stunden 1.3 g Isoamylcarbazol in Form eines Öles. Das Pikrat krystallisiert in dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 85°.

0.1382 g des über Schwefelsäure getrockneten Pikrates gaben 15.3 cm³ Stickstoff bei 23° und 751 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₉ N.C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ O
N	12.3	12.01

Sec. Amylcarbazol.

Sec. Amyljodid gab bei der Einwirkung auf Carbazolkalium bei Zimmertemperatur nur Spuren eines Reaktionsproduktes. Bei Wasserbadtemperatur wurden bei den gewöhnlichen Bedingungen aus 5 g Carbazolkalium 1.2 g sec. Amylcarbazol als Öl erhalten. Das Pikrat krystallisiert in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 93°.

0.1560 g des über Schwefelsäure getrockneten Pikrates gaben 17.2 m³ Stickstoff bei 23° und 746 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₉ N.C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ O
N	12.2	12.01

Allylcarbazol.

Allyljodid wirkt auf Carbazolkalium schon bei Zimmertemperatur lebhaft ein, wobei Erwärmung zu beobachten ist; 5 g Carbazolkalium gaben nach 24 Stunden 4½ g Allylcarbazol, das im überschüssigen Allyljodid gelöst war und daraus nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Rhomben vom Schmelzpunkt 56° gewonnen wurde. Das Pikrat krystallisiert in schönen roten Nadeln vom Schmelzpunkt 86°.

0.2035 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 13 cm³ Stickstoff bei 23° und 744 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ N
N	6.8	6.7

Benzylcarbazol.

Benzylchlorid wirkt ebenfalls bei Zimmertemperatur heftig auf Carbazolkalium ein; nach 24stündigem Stehen konnten 5 g an rohem Benzylcarbazol gewonnen werden. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich es in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 114°. Das Pikrat krystallisiert in schönen roten Nadeln vom Schmelzpunkt 105°.

0·1776 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 9·8 cm³ Stickstoff bei 24° und 735 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ N
N	5·9	5·4

Triphenylmethylcarbazol.

7 g Triphenylmethylchlorid wurden in 50 cm³ trockenem Benzol gelöst, mit 5 g Carbazolkalium versetzt und unter zeitweisem Umrühren bis zum gelinden Sieden erwärmt. Nach Erkalten der Lösung wurde vom Niederschlag, der aus Jodkalium und Carbazolkalium bestand, abfiltriert. Auf Zusatz von Petroläther zu der benzolischen Lösung schieden sich ansehnliche Massen eines schwach gelb gefärbten Körpers ab, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Toluol in farblosen zugespitzten Rhomben vom Schmelzpunkte 245° erhalten wurde; in Wasser und Alkohol ist er nicht löslich. Die Analyse gab für Triphenylmethylcarbazol gut stimmende Werte.

I. 0·1760 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·6220 g Kohlensäure und 0·0921 g Wasser.

II. 0·3040 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 9·1 cm³ Stickstoff bei 21° und 734 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃₁ H ₂₃ N
C	90·63	90·95
H	5·79	5·62
N	3·28	3·42

Am Ende der Arbeit sei es mir gestattet, den Herren Professoren Goldschmiedt und Kirpal für das Interesse und die Hilfe, mit der sie mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützten, meinen wärmsten Dank auszusprechen.
