

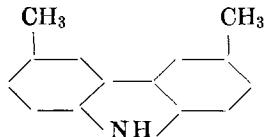
416. Ernst Täuber und Richard Loewenherz:
Ueber Dimethylcarbazol.

(Eingegangen am 5. August.)

In einer unlängst¹⁾ von uns gemachten Mittheilung über »Synthese von Carbazolderivaten« charakterisirten wir kurz ein Dimethylcarbazol, das wir vom *o*-Tolidin ausgehend gewonnen hatten.

Wir ergänzen heute, nachdem wir grössere Mengen der Verbindung dargestellt und genauer untersucht haben, den damaligen kurzen Bericht.

Das Dimethylcarbazol von der Constitution



haben wir, wie früher schon mitgetheilt wurde, auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen: erstens aus dem von uns dargestellten²⁾ Diamido-dimethylcarbazol durch Ersatz der Amidogruppen durch Wasserstoff und zweitens durch Erhitzen von *o*-Diamidotolyl mit Mineralsäuren auf Temperaturen über 200°.

Die erste Methode liefert schlechte Ausbeute und kann als Darstellungsmethode nicht empfohlen werden. Wir beschränken uns daher auf die Beschreibung der zweiten Methode, die zwar auch mühevoll ist, aber bessere Resultate liefert als die erste. Schwierig hierbei ist eigentlich nur die Beschaffung grösserer Mengen *o*-Dinitrotolyls, da der weitere Verlauf der Synthese ein sehr glatter ist.

Zur Darstellung des *o*-Dinitrotolyls fanden wir es am vortheilhaftesten, wie folgt zu operiren:

Scharf getrocknetes *m*-Dinitrotolidin wird mit wenig absolutem Alkohol und der für 2 Moleküle berechneten Menge 100 prozentiger Schwefelsäure zu einem homogenen Brei zusammengerieben. Dieser wird in die 15fache Menge des angewandten Dinitrotolidins an absolutem Alkohol eingetragen und bei etwa 10° etwas mehr als 2 Moleküle Amylnitrit hinzugefügt.

Man erwärmt dann die Masse langsam innerhalb einiger Stunden bis zum Kochen, wobei vollständige Lösung eintritt.

Durch Verdünnen mit Wasser wird eine harzige Masse abgeschieden, der man am besten, wie Gerber³⁾ empfiehlt, das *o*-Dinitro-

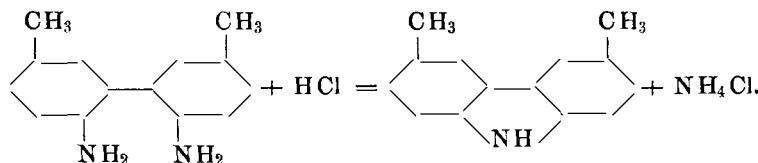
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1035.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1033 f.

³⁾ A. Gerber, Dissertation, Basel 1889, S. 46.

ditolyl durch Auskochen mit hochsiedendem Petroleum entzieht. Durch partielle Lösen in wenig siedendem Eisessig und Erkaltenlassen wird anhaftendes Harz noch entfernt.

Das so gewonnene Nitroproduct lässt sich in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol reduciren und liefert dabei das aus Salzsäure krystallisirende Hydrochlorat einer Base vom Schmelzpunkt 83° , die mit dem von dem Einen von uns beschriebenen *o*-Diamidodiphenyl¹⁾ die grösste Aehnlichkeit besitzt. Durch 20 stündiges Erhitzen derselben mit der 6fachen Menge 18prozentiger Salzsäure im Rohr auf 230° wird sie glatt in Dimethylcarbazol und Ammoniak umgesetzt, gemäss der Gleichung:



Das Dimethylcarbazol schwimmt als krystallinisch erstarrte dunkle Masse in der Säure. Es wird am besten einige Male aus Benzol umkrystallisiert und dabei in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 219° erhalten.

Die Analyse gab die erwartete Zusammensetzung:

Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N
C 7.0	6.66 pCt.
H 86.16	86.15 »

Die Verbindung, die in heissem Benzol, Toluol und Alkohol leicht, ziemlich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther löslich ist, hat die grösste Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Carbazol. Sie liefert, was schon erwähnt wurde, wie dieses eine in rothbraunen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, die den Schmelzpunkt 192° besitzt, ferner giebt sie eine aus Alkohol in rein gelben Nadeln krystallisirende Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 106° , die genau so dargestellt wird wie das bei 82° schmelzende Nitrosocarbazol ²⁾), auch wurde eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 129° erhalten. Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₅ NO
H	6.8	6.3 pCt.
C	80.98	81.01 »

Mit dem Carbazol theilt die neue Verbindung ferner noch folgende Reactionen:

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 198.

²⁾ Zeidler, Ann. Chem. Pharm. 191, 303.

Ein mit der heissen alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspahn wird durch Salzsäuredämpfe roth gefärbt (Pyrrolreaction), und mit Isatin giebt die Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach kurzer Zeit eine indigobläue Färbung, die nur etwas langsamer auftritt als beim Carbazol.

Als qualitatives Unterscheidungsmittel von Carbazol und Dimethylcarbazol kann man, wie früher schon erwähnt wurde, hauptsächlich das Verhalten beim Schmelzen mit Oxalsäure benutzen, wobei nur gewöhnliches Carbazol einen (blauen) Farbstoff liefert. Nicht weniger charakteristisch für beide sind die Farbenreactionen, die beim Schütteln der Lösung eines Gemenges von Carbazol, resp. Dimethylcarbazol, mit Benzochinon in Eisessig mit einer Spur concentrirter Schwefelsäure auftreten. Gewöhnliches Carbazol giebt eine fuchsinrothe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser fallen rothbraune Flocken, welche mit zwiebelrother Farbe in Aether übergehen. Dimethylcarbazol giebt dagegen eine tiefindigobläue Lösung, aus welcher mit Wasser graublaue Flocken ausfallen. Die letzteren lösen sich in Aether mit blauvioletter Farbe.

Wir stellen zum Schluss noch die hauptsächlichsten Unterscheidungsmerkmale des Carbazols und seines ersten Homologen tabellarisch zusammen:

	Carbazol	Dimethylcarbazol
Schmelzpunkt	238°	219°
Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung	182°	192°
Schmelzpunkt der Nitrosoverbindung	82°	106°
Schmelzpunkt der Acetylverbindung	69°	129°
Verhalten beim Schmelzen mit Oxalsäure	blaue Schmelze	schwach graugelbe Schmelze
Farbenreactionen beim Schütteln der Eisessiglösung mit Chinon und wenig concentrirter Schwefelsäure	fuchsinrothe Lösung	indigobläue Lösung

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.