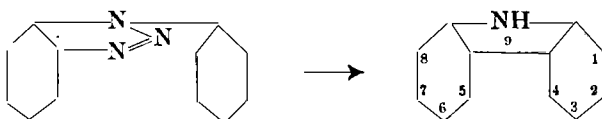


274. Fritz Ullmann: Ueber Synthesen in der Carbazolgruppe.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Die vor einiger Zeit von Graebe und Ullmann¹⁾ beschriebene Synthese des Carbazols, aus Phenylazimidobenzol durch Destillation, ist, wie aus einer in Gemeinschaft mit den HHrn. D. Kohan und K. Osmalovsky begonnenen Untersuchung hervorgeht, allgemeiner Anwendung fähig.

Wir haben bis jetzt eine ganze Reihe Azimidoderivate untersucht, die alle in gleicher Weise unter Stickstoffentwicklung in guter Ausbeute das betreffende Carbazol nach folgender Gleichung gaben:



Das *p*-Tolylazimido-*p*-toluol (Schmp. 95°) wandelt sich leicht in 3,7-Dimethylcarbazol (Schmp. 224° corr.) um.

Phenylazimido-*p*-Chlorbenzol (Schmp. 128°) giebt bei der Destillation wenig 2-Chlorcarbazol (Schmp. 244°), während sich der grösste Theil der Azimidoverbindung unzersetzt verflüchtigt.

Das Amidophenyl-azimidobenzol (Schmp. 159°) zersetzt sich zum Theil bei der Destillation. Das erhaltene 3-Amidocarbazol schmilzt unscharf bei 235—240° und ist identisch mit dem von Mazzara und Leonardi²⁾ beschriebenen Product.

Ferner geht die Phenylazimidobenzoësäure (Schmp. 272°) beim Destilliren mit Kalk unter gleichzeitiger Kohlensäure- und Stickstoff-Entwicklung fast quantitativ in Carbazol (Schmp. 238°) über.

In analoger Weise bildet sich aus der *p*-Tolylazimidobenzoësäure (Schmp. 271°) glatt das 3-Methylcarbazol (Schmp. 207°).

Auch die Azimidonaphtalinderivate wandeln sich bei der Destillation in die betreffenden Naphtocarbazole um.

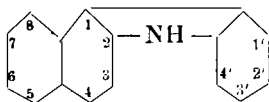
Aus Phenylazimidonaphtalin (Schmp. 149°) entsteht das 1,2-Naphtocarbazol (Schmp. 134.5°). Dasselbe ist identisch mit dem von Schöpf³⁾ beschriebenen Product, jedoch ist der von demselben angegebene Schmelzpunkt (120°) zu niedrig, wie aus genauen, vergleichenden Versuchen des nach beiden Methoden dargestellten Naphtocarbazols hervorgeht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 16.

²⁾ Gazz. chim. ital. 21, 380.

³⁾ Diese Berichte 29, 265.

Was die Nomenclatur dieser Naphtocarbazole anbelangt, so adoptire ich hier die von Graebe¹⁾ gemachten Vorschläge über Namen und Stellungenbestimmung der Carbazole, welche einen Benzol- und einen Naphtalinkern enthalten, wobei folgendes Schema in Anwendung kommt:



Der Darstellung des Phenazimidonaphtalins entsprechend, wurde das bisher nicht bekannte *p*-Tolylazimidonaphtalin (Schmp. 145°) dargestellt, das sich ebenfalls glatt in 1.2-Naphto-2'-Methylcarbazol (Schmp. 181°) verwandeln lässt.

Diese Untersuchung werden wir ausführlich ausarbeiten und seiner Zeit darüber berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

275. Fritz Ullmann: Ueber Schmelz- und Siede-Punkte der Chlorhydrate des Anilins, der Toluidine und der Xylidine.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Gelegentlich einer Untersuchung über Umlagerung von Anhydroformaldehydverbindungen beobachtete ich, dass das salzsaure *p*-Toluidin einen ganz scharfen Schmelzpunkt zeigt und unzersetzt siedet. Da in der Literatur nur der Schmelzpunkt des salzsauren Anilins angegeben ist²⁾, und ich über Siedepunkte nichts finden konnte, so bestimmte ich obige Constanten von einer Reihe primärer, salzsaurer, aromatischer Aminbasen.

Es zeigte sich nun, dass alle untersuchten Chlorhydrate einen ganz scharfen Schmelz- und Siede-Punkt besitzen. Es ist ferner der Unterschied der Siedepunkte der salzsauren Salze der isomeren Toluidine und Xylidine bedeutend grösser, als der der freien Basen selbst. *o*- und *p*-Toluidin siedeten fast bei derselben Temperatur 199.4 und 200°, während die Siedepunkte der Chlorhydrate bei 242.2° und 257.5° liegen. Bei den Xylidinen liegt das Verhältniss analog, auch hier beträgt die Differenz zwischen dem Siedepunkte des *m*- und *p*-Xylidins 1°, während sie bei den salzsauren Salzen 12° ist.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3066.

²⁾ Diese Berichte 14, 1083.