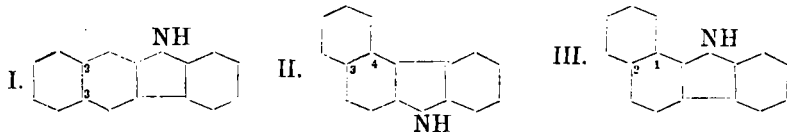


Mitteilungen.

473. F. Kehrmann, A. Oulevay und F. Regis: Über Derivate des Benzo-2.3-carbazols und des Benzo-3.4-carbazols.

(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

Das Benzo-2.3-carbazol (Formel I), Schmp. 330°, wurde von H. Brunck unter den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers aufgefunden¹⁾.



Graebe und Knecht²⁾ untersuchten den Körper eingehender und stellten seine Konstitution fest. Sie erhielten ihn aus Phenyl- β -naphthylamin, indem sie dessen Dämpfe durch ein glühendes Rohr leiteten.

Das Benzo-3.4-carbazol (Formel II), Schmp. 131.5° wurde zuerst von Schöpf³⁾ durch Destillation seiner Carbonsäure über Zinkstaub erhalten, später von F. Ullmann⁴⁾ durch trockne Destillation von Phenylazimido-naphthalin (aus 1-Amino-2-phenylamino-naphthalin und Salpetrigsäure) dargestellt und mit dem von Schöpf erhaltenen Produkt identifiziert.

Das Benzo-1.2-carbazol endlich (Formel III), ist ebenfalls bekannt. Es ist von Kym⁵⁾ durch Erhitzen von Thio-phenyl- α -naphthylamin mit Kupferpulver erhalten worden und schmilzt bei 225°.

Hr. Geh. Rat. Graebe war so liebenswürdig, dem einen von uns eine bedeutende Menge des von Brunck und Vischer aus den Destillations-Rückständen des Rohanthracens durch Sublimation dargestellten Rohproduktes zwecks gelegentlicher Fortsetzung des von ihm selbst und Knecht begonnenen Studiums des Körpers zu überlassen.

Gemeinsam mit A. Oulevay⁶⁾ hat dann der eine von uns insbesondere seine bisher wenig erforschten Nitro- und Amino-Derivate etwas genauer untersucht, sowie einige Derivate des bereits durch Graebe und Knecht erhaltenen Chinons dargestellt. Gemeinsam mit

¹⁾ B. **12**, 341 [1879]. ²⁾ A. **202**, 1 [1880]. ³⁾ Ber. **29**, 265 [1896].

⁴⁾ B. **31**, 1697 [1898]. ⁵⁾ B. **23**, 2465 [1890].

⁶⁾ Contribution à l'étude du Phéno-2.3-naphthocarbazol. A. Oulevay, thèse de docteur. Lausanne 1912.

Regis¹⁾ hat derselbe dann gefunden, daß bei der Destillation des Phenylazimido-naphthalins nach Ullmann neben dem schon von diesem Autor beobachteten 3.4-Derivat gewöhnlich geringe Mengen des 2.3-Isomeren entstehen.

Das 3.4-Derivat scheint dagegen bei der pyrogenen Zersetzung des Phenyl- β -naphthylamins nicht zu entstehen.

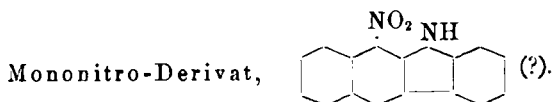
Es wurden ferner einige Azo-Derivate des 2.3-Isomeren, sowie Nitro- und Amino-Derivate des 3.4-Isomeren untersucht.

Experimenteller Teil.

Acetylierung des Benzo-2.3-carbazols.

Da sich, wie wir fanden, der Körper auch durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat nicht acetylieren läßt, so haben wir zunächst versucht, unseren Zweck nach dem Vorgange von Graebe und Knecht durch Erhitzen mit überschüssigem Anhydrid in zugeschmolzenen Glasröhren auf 230—240° zu erreichen. Dabei zeigte sich jedoch, daß es schwierig ist, die richtigen Bedingungen einzubalten, da die Röhren häufig springen und andererseits der Inhalt bisweilen sehr stark zersetzt erschien. Schließlich fanden wir, daß bei Gegenwart einer kleinen Menge entwässerten Chlorzinks die Acetylierung schon bei Wasserbad-Temperatur innerhalb einiger Minuten durchführbar ist.

4 g Carbazol²⁾, $\frac{1}{2}$ g Chlorzink und 20 g Acetanhydrid wurden auf dem Wasserbade während 15 Minuten unter Umschwenken erwärmt. Die Substanz löste sich zuerst auf, um bald darauf in Gestalt des Acetyl-Derivates auszukristallisieren. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit etwas kaltem Acetanhydrid gewaschen und aus Alkohol unter Anwendung von etwas Tierkohle umkristallisiert. Man erhielt so das Acetyl-Derivat in zwei Formen, undurchsichtige, feine weiße Nadelchen, welche bei 117° schmelzen und durchsichtige, lange Nadeln vom Schmp. 121°. Die beiden Formen gehen durch bloßes Umkristallisieren in einander über. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig usw. Die Lösungen fluorescieren schwach blau. Die Form vom Schmp. 121° ist schon von Graebe und Knecht, deren Angaben wir bestätigen, beschrieben worden.



2 g Acetyl-Derivat wurden in der eben ausreichenden Menge Eisessig bei Zimmertemperatur gelöst, mit 0.8 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1.4, versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Die alsdann aus-

¹⁾ F. Regis, thèse de docteur, Lausanne 1912, mit gleichem Titel.

²⁾ Nach Graebe und Knecht durch Auskochen mit Benzol und Umkristallisieren aus Anilin gereinigt.

geschiedenen, citronengelben Nadelchen wurden abgesaugt, mit etwas Eisessig und mit Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln von ziemlich scharfem Schmp. 224° , in Wasser unlöslich, wenig in den meisten organischen Flüssigkeiten. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{17}N_2O_3$. Ber. C 71.05, H 3.94, N 9.21.

Gef. » 70.77, » 4.06, » 9.51.

Zur Entfernung der Acetyl-Gruppe wurde eine alkoholische Suspension mit etwas konzentrierter Natronlauge versetzt und während zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich eine rote Lösung der Natrium-Verbindung, welche nach Ansäuern und Verdünnen mit Wasser ziegelrote Flocken des Nitro-Derivates ausscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol + Benzol wurde dieses in Gestalt braunroter oder gelblichroter, glänzender Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 248° gefunden wurde. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot und wird durch Wasser gefällt. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 73.28, H 3.81, N 10.68.

Gef. » 73.32, » 3.97, » 10.70.

Die vorstehend gegebene Konstitutionsformel ist zwar nicht direkt bewiesen jedoch aus Analogie-Gründen sehr wahrscheinlich.

Amino-Derivat.

Durch einstündiges Erwärmen des Nitrokörpers mit der nötigen Menge Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol erhält man ein gelbliches, in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz des Amins. Auf die Isolierung der Base haben wir schließlich verzichtet, da sie sich als sehr oxydabel erwies und sich rasch unter Bräunung sowohl in gelöstem Zustande, wie in fester Form zersetzte, nachdem man sie aus dem Zinndoppelsalz in Freiheit gesetzt hatte. Wir haben uns daher damit begnügt, sie durch ihr beständiges gut krystallisiertes Monacetyl-Derivat zu charakterisieren.

Man erhält dieses durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade eines Gemisches von 1 Tl. Zinndoppelsalz, 1 Tl. Natriumacetat und 5 Tln. Essigsäure-anhydrid. Das überschüssige Anhydrid zerstört man durch Erhitzen mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert aus Alkohol um. So werden farblose, seidenglänzende Nadeln erhalten welche bei 250° schmelzen und in Wasser unlöslich, gut in Alkohol mit hellgelblicher Farbe und sehr starker blauer Fluoreszenz löslich sind. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün. Zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_2O$. Ber. C 78.83, H 5.10, N 10.21.

Gef. » 78.85, » 5.06, » 10.33.

Dasselbe Acetamino-Derivat wurde auch aus den weiter unten beschriebenen Azokörpern durch reduzierende Spaltung und Acetylierung erhalten (vergl. weiter unten).

Dinitro-Derivat.

Während man aus dem Acetylderivat des Benzo-2.3-carbazols leicht ein Mononitro-Derivat darstellen kann, erhält man aus dem nicht acetylierten Körper auch bei tunlichst gemäßigter Einwirkung der Salpetersäure sofort ein Dinitroprodukt.

Man löst 1 g Carbazol in der eben ausreichenden Menge kochenden Eisessigs, filtriert heiß und versetzt sofort mit etwas mehr als der theoretisch nötigen Menge Salpetersäure (2 ccm vom spezifischen Gewicht 1.4), die man vorher mit dem 10-fachen Volumen Eisessig verdünnt hat. Sofort färbt sich die Lösung rot, um gleich darauf braunrote Nadelchen in ziemlicher Menge auszuschcheiden. Nach 10 Minuten filtriert man ab, wäscht mit heißem Eisessig und mit heißem Wasser. So dargestellt ist die Substanz einheitlich und braucht nicht umkrystallisiert zu werden. Die Mutterlauge enthält in geringer Menge andere Körper, die nicht weiter untersucht wurden. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper fast unlöslich und kann aus heißem Anilin umkrystallisiert werden. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist rot. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet. Zersetzt sich gegen 300° , ohne scharf zu schmelzen.

$C_{18}H_8N_2O_4$. Ber. C 62.54, H 2.93, N 13.68.

Gef. » 62.19, » 3.36, » 13.38.

Diamino-Derivat.

Infolge der Unlöslichkeit der Dinitroverbindung stieß die Reduktion auf Schwierigkeiten. Wir verfahren schließlich wie folgt:

0.5 g Nitrokörper, 2.5 g krystallisiertes Zinnchlorür, 1 g Zinn, 10 ccm konzentrierte Salzsäure, 50 ccm Eisessig und 25 ccm Alkohol wurden rückfließend während 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verschwinden des Nitrokörpers ließ man erkalten und saugte das hellgelbe, körnige Zinndoppelsalz ab. Die daraus freigemachte Base zeigte sich so wenig luftbeständig, daß wir auch hier auf ihre Reindarstellung und Analyse verzichteten und sie in das beständige Acetyl-Derivat überführten. Zu diesem Zweck wurde je 1 g Zinndoppelsalz, 1 g Natriumacetat und 5 g Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Aussehen der Masse sich nicht weiter

veränderte, dann wurde nach Hinzufügen von viel Wasser und nochmaligem Aufkochen abgekühlt, filtriert, mit Wasser gewaschen und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden schließlich hellgelbe Nadelchen erhalten, welche sich gegen 300° ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzten. In Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig usw. mit schöner blauer Fluoreszenz. Die Analyse zeigte, daß ein Triacetyl-Derivat vorlag. Bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 70.77, H 5.09, N 11.26.
Gef. » 70.39, » 5.61, » 11.76, 11.87.

Pentanitro-Derivat.

Dieses hoch nitrierte Derivat entsteht leicht, wenn man das Carbazol selbst oder besser die niedriger nitrierten Produkte mit Salpeter-Schwefelsäure erhitzt. Man erhitzt beispielsweise 1 g Dinitro-Derivat, 60 ccm konzentrierte Salpetersäure und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf dem Sandbade bis eben zum Sieden und läßt erkalten. Der neue Körper krystallisiert dann reichlich in glänzend goldgelben Blättern. Er wird auf Asbest filtriert, mit etwas konzentrierter Salpetersäure und mit Wasser gewaschen.

So dargestellt ist das Produkt analysenrein. Es schmilzt ziemlich glatt gegen 256° und ist in den meisten Flüssigkeiten so gut wie unlöslich. Mit Anilin entsteht ein rotes Salz, ebenso mit verdünnten wäßrigen Alkalien, welche mit blutroter Farbe lösen. Die Substanz hat also ausgeprägt sauren Charakter. Wurde bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_6N_6O_{10}$. Ber. C 43.43, H 1.35, N 19.00.
Gef. » 43.15, 43.57, » 1.37, 1.55, » 19.09.

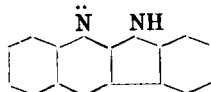
Das durch Reduktion entstehende Amin ist derart oxydabel, daß sogar die Darstellung des Acetylderivates aus dem Zinndoppelsalz, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht gelang; statt dessen wurde eine schwarze, nicht krystallinische Masse erhalten.

Einwirkung von Diazokörpern auf Benzo-2.3-carbazol (gemeinsam mit F. Regis).

Die Kondensation mit Diazokörpern gelingt mehr oder weniger leicht, wenn man zur siedend gesättigten Eisessiglösung des Carbazols unter Umschütteln die mit Eisessig verdünnte Diazolösung in dünnem Strahle hinzufließen läßt. Bei Anwendung von Anilin sind die Ausbeuten mangelhaft und das Produkt nicht leicht zu reinigen; dagegen kondensieren sich die in der Hitze beständigen Diazolösungen der Nitraniline, insbesondere des *para*- und *meta*-Derivates, recht glatt. Wir beschränken uns im Folgenden auf die kurze Beschreibung der beiden letztgenannten.

Kondensation mit *p*-Nitro-diazo-
benzolchlorid:

p-NO₂. C₆H₄.N



krystallisiert während des Erkaltes der wie vorstehend angegeben, hergestellten Kopulationslösung in rotvioletten, messingglänzenden Nadelchen, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol + Benzol gereinigt wurden. In organischen Lösungsmitteln im allgemeinen wenig löslich¹⁾, der Schmelzpunkt wurde bei ungefähr 300° gefunden. Zur Analyse bei 110° getrocknet.

C₂₂H₁₄N₄O₂. Ber. N 15.30. Gef. N 15.05.

m-Nitro-benzolazo-benzo-2.3-carbazol
(vergleiche die Formel der *para*-Verbindung),

wurde genau wie die *para*-Verbindung dargestellt und krystallisiert in mehr roten, schwach messingglänzenden, feinen Nadelchen. Es schmolz bei 224° und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

C₂₂H₁₄N₄O₂. Ber. C 72.12, H 3.82, N 15.30.
Gef. » 71.82, » 4.52, » 15.40.

Durch Reduktion von 1 g des *m*-Nitro-azo-Körpers mit 5 g krystallisiertem Zinnchlorür, 30 ccm konzentrierter HCl und 250 ccm Alkohol wurde nach dem Verjagen des meisten Alkohols und Verdünnen mit Wasser ein Zinndoppelsalz erhalten, welches durch seine Eigenschaften und durch Darstellung des Acetylderivates der darin enthaltenen Base mit dem weiter vorn erwähnten Reduktionsprodukt des Mononitro-benzo-2.3-carbazols identifiziert werden konnte. Nitrierung und Kondensation mit Diazolösungen betreffen demnach, wie meistens, die gleiche Stelle des Moleküls.

Verhalten des Phenyl-azimido-naphthalins (Formel nachstehend) bei der trocknen Destillation.

Wenn man das nach Ullmann dargestellte Destillationsprodukt mit Eisessig erwärmt, so geht alles mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, und nach genügender Konzentration und Abkühlen scheiden sich Krystalle aus. Zum Zweck der Reinigung haben wir sie in der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 2 Alkohol und 1 Benzol heiß gelöst und einen Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Schon in der Wärme schieden sich helle Kryställchen aus, deren Schmelzpunkt bei etwa 300° gefunden wurde. Durch Sublimation weiter gereinigt, schmolzen sie bei 330° und zeigten sich in jeder Beziehung mit

¹⁾ Chloroform löst leicht.

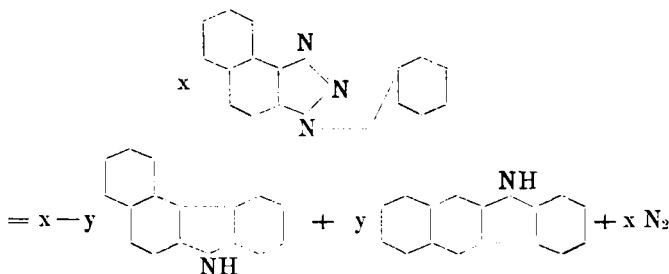
Benzo-2.3-carbazol identisch. Schmelzpunkt des Acetyl-Derivats bei 117° resp. bei 121°. Die Hauptmenge der Substanz findet sich übrigens gewöhnlich im Destillationsrückstand und kann daraus durch Sublimation gewonnen werden. In den Mutterlaugen ist das Benzo-3.4-carbazol in größeren Mengen enthalten und kann daraus nach den Ullmannschen Angaben rein dargestellt werden.

Mehrfach wiederholte Darstellungen des 3.4-Derivates nach Ullmann ergaben uns jedesmal eine kleine Menge des 2.3-Isomeren.

Nach Feststellung dieser Tatsache schien es uns denkbar, daß vielleicht das 3.4-Derivat zunächst allein aus dem Azimido-Derivat entstände und sich während der Destillation dann teilweise isomerisiere. Wir haben daher 1½ g ganz reines 3.4-Derivat vom scharfen Schmelzpunkt 134° in einem kleinen Destillierkölbchen während mehrerer Stunden rückfließend im Sieden erhalten und dann umkrystallisiert, jedoch keine Spur des so leicht isolierbaren 2.3-Derivates konstatieren können. Es bildete sich wohl in geringen Mengen sowohl ein schwer löslicher Körper, wie auch eine gelbgrün fluoreszierende Substanz, jedoch ließ sich weder der eine noch die andere sublimieren, sondern beide schmolzen relativ niedrig.

Wir glauben daher, daß die Zersetzung des Phenyl-azimido-naphthalins bei der Destillation direkt die beiden isomeren Carbazol-Derivate liefert.

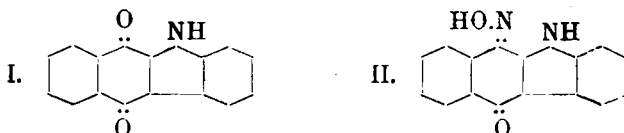
Es blieb nun noch die Frage zu prüfen, ob vielleicht bei der pyrogenen Darstellung des 2.3-Derivates aus Phenyl-β-naphthylamin nach Graebe und Knecht¹⁾ auch das isomere 3.4-Derivat entstände. Wir haben daher nach den Angaben der genannten Forscher gearbeitet, jedoch in Übereinstimmung mit ihnen nur das 2.3-Derivat aus dem Destillat durch Krystallisation isolieren können. Es scheint daher, als ob hier das 3.4-Isomere nicht gebildet werde. Die Bildung der zwei isomeren Benzo-carbazole aus β-Phenyl-azimido-naphthalin entspricht nach Vorstehendem, abgesehen von Nebenreaktionen, dem folgenden Schema:



¹⁾ l. c.

Derivate des Benzo-2.3-carbazol-chinons.

Graebe und Knecht haben durch Oxydation ihres Carbazols mit Chromsäure und Schwefelsäure ein schön krystallisiertes Chinon dieses Körpers erhalten, welchem sie die folgende Formel I erteilten:

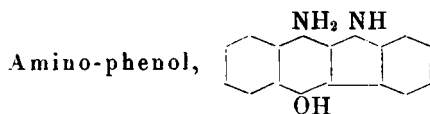


Wir haben noch einige Derivate des Chinons dargestellt, welche sich mit dieser Formel in gutem Einklang befinden. So entsteht mit alkalischem Hydroxylamin leicht ein schön krystallisiertes Monoxim, welchem, mit Rücksicht auf die bekannten sterischen Einflüsse bei der Oximierung von *p*-Chinonen, wohl ohne Zweifel die Formel II zukommt. Durch Reduktion entsteht daraus ein Amino-phenol, welches durch Oxydation in ein Chinonimid übergeht. Dagegen entsteht aus dem Chinon durch Reduktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid (nach Liebermann) das Diacetyl-Derivat eines Hydrochinons, welches letztere auch direkt aus dem Chinon durch Zinnchlorür und Salzsäure gebildet wird.

Monoxim (vorstehende Formel II).

Die rote, alkalische Lösung des Chinons (1 g) in verdünnter Natronlauge wurde mit 1 g Hydroxylamin-chlorhydrat versetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Lösungsfarbe in Orangegelb umschlägt, und dann abgekühlt. Läßt man längere Zeit stehen, so krystallisiert bisweilen ein Natriumsalz des Oxims in hübschen, gelben Nadeln. Man bringt sie durch Erwärmen in Lösung und säuert mit verdünnter Essigsäure an, wodurch das Oxim in gelben Flocken ausfällt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, in gut ausgebildeten, goldgelben Nadeln erhalten werden. In Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., zersetzte sich gegen 260°. Konzentrierte Schwefelsäure löst rot. Erwärmt man die mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung, so wird Chinon regeneriert. Alle Versuche, ein Dioxim zu erhalten, sind gescheitert. Zur Analyse wurde der Körper bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 73.28, H 3.81, N 10.68.
Gef. » 72.75, 73.30, » 3.99, 4.52, » 10.49.



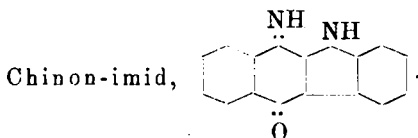
Eine Auflösung von 10 g krystallisiertem Zinnchlorür in 30 ccm starker Salzsäure wurde auf dem Wasserbade erwärmt und eine konzentrierte, alkoholische Auflösung von 1 g Oxim portionsweise eingetragen.

Nach jedem Zusatz färbte sich die saure Lösung intensiv rot, um sich gleich darauf wieder zu entfärben. Die rote Farbe stammt sehr wahrscheinlich von vorübergehender Bildung des Chlorhydrats des nachstehend beschriebenen Chinonimids.

Sehr bald beginnt schon in der Wärme die Ausscheidung eines hellgelben, krystallinischen Zinndoppelsalzes der Base, welches nach dem Erkalten abgesaugt, mit etwas Salzsäure gewaschen und über Natronkalk getrocknet wurde. Da sich die Base sehr rasch an der Luft oxydiert, so haben wir sie durch Darstellung ihres beständigen Diacetyl-Derivates charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde, wie gewöhnlich, 1 Tl. Zinndoppelsalz, 1 Tl. entwässertes Natriumacetat und 5 Tle. Essigäthydrat sowie eine Spur Zinkstaub in einem Kölbchen gemischt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde filtriert, mit etwas Eisessig gewaschen und die stark fluorescierende, hellgelbliche Lösung mit viel Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Ganz hellgelbe, grünlich fluorescierende, haarfeine Nadeln, welche beim Trocknen einen watteartigen Filz geben, in Wasser unlöslich, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und starker, blauer Fluorescenz löslich sind. Schmolz unter vorheriger teilweiser Zersetzung unscharf gegen 250° und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 72.28, H 4.82, N 8.43.
Gef. » 72.01, » 5.55, » 8.48.

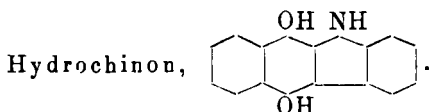


Wenn man das vorstehend beschriebene Zinndoppelsalz in der eben ausreichenden Menge Alkohol von 80 % bei gewöhnlicher Temperatur löst, so erhält man eine sich durch Oxydation an der Luft bald rot färbende Lösung. Diese wurde mit wäßrigem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, wobei sie sich gelb färbt, und von dem sich ausscheidenden Zinnhydroxyd abfiltriert. Das gelbe Filtrat scheidet während des Verdunstens an der Luft braune Nadeln ab, die, in Wasser unlöslich, sich mit goldgelber Farbe in

Alkohol und auch etwas in Benzol lösen. Gleichzeitig mit den braunen Nadeln bildet sich in Spuren ein grüner Körper. Versetzt man die gelbe, alkoholische Lösung der braunen Nadeln mit etwas Salzsäure, so wird sie zunächst blutrot, jedenfalls unter Bildung eines Chlorhydrats. Die rote Farbe verschwindet langsam bei Zimmertemperatur, schnell beim Erhitzen, indem Chinon entsteht und nach dem Erkalten oder Verdünnen auskrystallisiert.

Die Analyse der braunen Nadeln ergab Zahlen, welche auf eine Verbindung gleicher Moleküle Chinon und Chinonimid passen. Wurde bei 110° getrocknet. Der Schmelzpunkt war unscharf in der Nähe von 290°.

$C_{16}H_{10}N_2O + C_{16}H_9NO_2$	Ber. C 77.88, H 3.85, N 8.52.
	Gef. » 77.95, » 4.59, » 8.27, 8.38.
$C_{16}H_{10}N_2O$	Ber. » —, » —, » 11.38.
$C_{16}H_9NO_2$	» » —, » —, » 5.66.



Durch längeres Erhitzen des Chinons mit Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol erhält man eine gelbliche Lösung, welche auf Wasserzusatz gelbe, an der Luft sich durch Oxydation grün (Chinhydron) färbende Kryställchen ausscheidet. Wir haben mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Körpers auf seine Reindarstellung verzichtet, dagegen durch reduzierende Acetylierung nach Liebermann aus dem Chinon ein beständiges, schön krystallisierendes Diacetyl-Derivat des Hydrochinons erhalten.

$\frac{1}{2}$ g Chinon, 1 g entwässertes Natriumacetat, 3 g Acetanhydrid, 1 ccm Eisessig und etwas Zinkstaub wurden während $\frac{3}{4}$ Stunden rückfließend im Sieden erhalten. Die Lösung wird bald heller und intensiv blau fluorescierend. Nun wird filtriert, mit Wasser gefällt und der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden feine, hellgrün fluorescierende Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 244° gefunden wurde. In Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, wird es durch alkoholische Natronlauge leicht verseift und die erhaltene gelbe, alkalische Lösung des Hydrochinons scheidet bald Chinon ab. Ebenso wird die alkoholische Lösung des Acetyl-Derivates durch Eisenchlorid zum Chinon oxydiert. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{13}NO_4$	Ber. C 72.07, H 4.50, N 4.20.
	Gef. » 71.95, » 4.44, » 4.62.

Derivate des Benzo-3.4-carbazols.

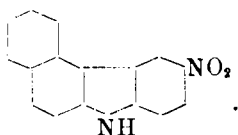
Acetyl-Derivat.

Nachdem wir durch die Untersuchung des Verhaltens des Phenyl-azimido-naphthalins bei der trocknen Destillation in den Besitz einer genügenden Menge dieses Carbazols gelangt waren, haben wir auch hiervon einige Derivate dargestellt.

Obwohl sich hier das Acetyl-Derivat relativ leicht mit Acetanhydrid und Natriumacetat gewinnen läßt, haben wir die Methode mittels Chlorzinks benutzt, da diese in der Ausführung noch einfacher ist. 1 Tl. des Carbazols, 4 Tle. Acetanhydrid und ein Körnchen geschmolzenes Chlorzink wurden gemischt. Unter Selbsterwärmung geht alles in Lösung, um gleich darauf zu einem Brei des Acetyl-Derivates zu erstarren. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 144°, während Schöpf¹⁾ 142°, dagegen Japp und Maitland²⁾ 149° gefunden hatten.

Es ist die Tatsache interessant, daß während das Acetyl-benzo-2.3-carbazol fast 200° niedriger schmilzt, wie die Stammsubstanz, der Schmelzpunkt des 3.4-Acetyl-Derivates etwa 10° höher liegt, wie derjenige des Carbazols selbst. Auch ist das 2.3-Acetyl-Derivat in Lösungsmitteln im allgemeinen leichter löslich wie das 3.4-Acetyl-Derivat. Daher ist die Acetylierung die beste Reinigungsmethode unreinen 3.4-Benzo-carbazols, welches noch etwas 2.3-Isomeres enthält, da letzteres hierbei völlig in den Mutterlaugen der Krystallisation aus Alkohol usw. verbleibt. Die Verseifung gelingt leicht mit kalter, alkoholischer Natronlauge.

Mononitro-Derivat,



Das Acetyl-Derivat dieses Körpers wurde nach demselben Verfahren dargestellt, wie das isomere 2.3-Derivat, mit dem Unterschiede indessen, daß in stärker konzentrierter Lösung gearbeitet werden konnte. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen, citronengelben Nadelchen wurden abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser aus Eisessig umkrystallisiert. Citronengelbe, glänzende Nadelchen oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 238° gefunden wurde, und welche in Wasser unlöslich, sehr wenig in Alkohol, Benzol und Äther, besser in heißem Eisessig löslich waren. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

¹⁾ loc. cit.²⁾ Soc. 83, 272.

$C_{18}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 71.05, H 3.94, N 9.21.

Gef. » 71.60, » 4.57, » 9.21.

Durch Erwärmen mit schwacher alkoholischer Natronlauge bis zur Lösung wird die Acetyl-Gruppe abgespalten und man erhält durch Fällen mit Wasser und etwas Essigsäure die verseifte Verbindung als orangegelbes Pulver, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schön orangerote Nadeln vom scharfen Schmp. 223° übergeht. Unlöslich in Wasser, löslich mit gelber Farbe in Alkohol, Eisessig, Benzol usw. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 73.28, H 3.81.

Gef. » 73.98, » 4.72.

Nitriert man das Benzo-3.4-carbazol direkt nach dem gleichen Verfahren, welches das Benzo-2.3-carbazol in ein Dinitro-Derivat verwandelt, so erhält man als Hauptprodukt ebenfalls das vorstehend beschriebene Mononitro-Derivat neben gewissen Mengen nicht näher untersuchter anderer Substanzen. Es ist kaum zweifelhaft, daß hier die Nitro-Gruppe in den Benzolkern getreten ist.

Monamino-Derivat.

Man erhält das Zinndoppelsalz des Amins direkt aus dem vorstehend beschriebenen Nitro-acetyl-Derivat nach gewöhnlichem Verfahren durch Reduktion mit Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol. Es krystallisiert aus der Reduktionslösung in fast farblosen Nadelchen oder Blättchen, welche man absaugt, in Wasser suspendiert und mit etwas Ammoniak zersetzt. Den Niederschlag der Base krystallisiert man aus Alkohol um und erhält etwas angefärbte, helle Kryställchen, welche scharf bei 225° schmelzen. Der Körper ist völlig luftbeständig, in Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, löslich in Alkohol mit starker blauer Fluorescenz. Er wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. C 82.75, H 5.17.

Gef. » 82.88, » 5.57.

Durch kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man daraus ein in farblosen Nadeln krystallisierendes Acetyl-Derivat, dessen Schmelzpunkt bei 283° gefunden wurde, und welches im Wasser unlöslich, leicht aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Dasselbe wurde ebenfalls analysiert und dazu bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_2O$. Ber. C 78.38, H 5.10.

Gef. » 78.95, » 5.21.

Lausanne, 8. Oktober 1913, Organ. Laborat. d. Universität.