

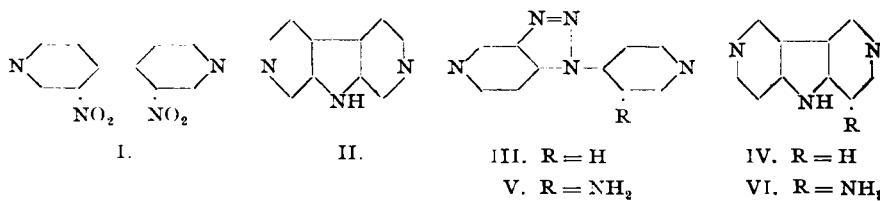
## 29. Ernst Koenigs und Paul-Leopold Nantka: Über 3.6-Diaza-carbazol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]  
(Eingegangen am 19. Dezember 1940.)

Die Tatsache, daß neuerdings stickstoffhaltige Mehringsysteme vielfach untersucht worden sind, und besonders das Erscheinen der Arbeit über Carboline von E. Späth und K. Eiter<sup>1)</sup> veranlassen uns zu der folgenden Mitteilung, die in größerem Zusammenhang erscheinen sollte; doch ist die Durchführung der übrigen Untersuchungen augenblicklich teils verzögert, teils in Frage gestellt.

Während im Carbolin ein Benzolring des Carbazols durch Pyridin ersetzt ist, hatten wir die Absicht, ein Dipyrido-pyrrol aufzubauen, und zwar, um die Analogie mit dem Harman zu wahren, in der Weise, daß sich die beiden Stickstoffatome in 2- und 7-Stellung befänden. Zu diesem Zweck haben wir versucht, durch Verknüpfen von 2 Molekülen 3-Nitro-4-chlor-pyridin nach Würtz bzw. Fittig das 3.3'-Dinitro-4.4'-Dipyridyl (I) zu erhalten. Nach Reduktion der Nitro-Gruppen mußte die Abspaltung von Ammoniak analog der Carbazol-synthese von E. Täuber zu dem gewünschten Stoff (II) führen. Trotz der großen Reaktionsfähigkeit des Chlors in dem Nitro-chlor-pyridin gelang die Vereinigung der beiden Reste zu einem Dipyridyl-Derivat nicht. Es bildete sich unter den verschiedensten Bedingungen<sup>2)</sup> nur wenig einer dunklen Masse, während der Chlornitrokörper kaum in Reaktion trat. Nur mit Naturkupfer C erhielten wir einen krystallisierten Stoff, dessen Analyse aber nicht auf die gewünschte Verbindung hindeutete.

Wir versuchten nun die Synthese nach dem Verfahren von Gräbe und Ullmann durch Zersetzen eines Pyridyl-pyrido-triazols. Als leicht zugängliches Ausgangsmaterial wählten wir das aus dem 3-Amino-4.4'-dipyridylamin bequem darstellbare 4'-Pyridyl-3,4-pyrido-triazol<sup>3)</sup> (III). Durch Erhitzen in Paraffinöl oder sirupöser Phosphorsäure ließ es sich recht glatt in ein Carbazol-Analogon überführen. Allerdings ist die Konstitution eine andere als die des zuerst geplanten, dem Harman verwandten Produktes, da so ein 3.6-Diaza-carbazol (IV) erhalten wurde. Diese neue 2-säurige Base ist sehr wenig reaktionsfähig; sie zeigt auch nicht die Farbreaktionen des Carbazols.



Als einzige Umsetzung gelang uns die Anlagerung von Dimethylsulfat. Ein Versuch, dieses Reaktionsprodukt nach Decker zum n-Methyl-pyridon-Derivat zu oxydieren, hatte keinen Erfolg. Ob die Methylgruppe an dem Stickstoffatom eines Pyridin- oder des Pyrrol-kernes haftet, können wir nicht sagen.

<sup>1)</sup> B. 73, 719 [1940].

<sup>2)</sup> Vergl. P. L. Nantka, Dissertat. Breslau 1940 (D 2).

<sup>3)</sup> E. Koenigs u. G. Jung, Journ. prakt. Chem. 137, 152 [1933].

Da der Ausgangsstoff unlöslich in Äther, dagegen mit alkalischer Reaktion löslich in Wasser ist, lässt sich die Entscheidung, ob der Stickstoff tertiär oder quartär gebunden ist, nicht ohne weiteres treffen. Möglicherweise besitzt die freie Base auch einen tertiären Stickstoff, falls der Methylrest, wie zu erwarten, an den Pyridinstickstoff getreten ist, da die Umlagerung in die Pyridonimin-Form leicht erfolgen könnte.

Um ein Substitutionsprodukt der neuen Base zu erhalten, haben wir das 3'-Amino-4'-pyridyl-3,4-pyrido-triazol (V) der Reaktion von Gräbe und Ullmann unterworfen. Auch in diesem Falle verlief sie glatt und führte zum 1-Amino-3,6-diaza-carbazol (VI). Es ist eine starke Base, die sich als  $\beta$ -Amino-pyridin-Derivat diazotieren ließ; die Diazo-Lösung gab mit alkalischen Phenol-Lösungen intensive Färbungen. Ob sich nicht teilweise auch das zu erwartende Triazol-Derivat gebildet hat, können wir nicht sagen.

Zum Schlusse sagen wir noch dem Werk Elberfeld der I. G. Farbenindustrie A.-G. für freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern verbindlichen Dank.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3,6-Diaza-carbazol.

10 g 4'-Pyridyl-3,4-pyrido-triazol<sup>3)</sup> wurden vorsichtig in kleinen Portionen in auf 280—290° erhitztes Paraffinöl eingetragen, wobei eine lebhafte Gasentwicklung erfolgte. Nachdem alles zugegeben war, wurde die Mischung noch 20 Min. auf 320° erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich die neue Base in derben Spießen ab; diese wurden abgesaugt, zur Entfernung des Paraffinöls wiederholt mit Äther gewaschen und aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert. Ausb. 5.1 g = 60% d. Theorie.

Die Zersetzung des Triazols lässt sich auch in sirupöser Phosphorsäure durchführen. Zu diesem Zwecke wurde es in der 6-fachen Menge der Säure gelöst und dann 20 Min. auf 310—320° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung verdünnt, durch Kochen mit Tierkohle geklärt und mit Ammoniak gefällt. Meist war es nötig, die abgeschiedene Base über das weiter unter beschriebene Nitrat zu reinigen. Die Ausbeute war ein wenig besser als bei dem zuerst beschriebenen Verfahren.

Das 3,6-Diaza-carbazol krystallisiert aus Wasser in flachen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 328°; es ist mäßig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Essigester und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

4.237 mg Sbst.: 11.010 mg CO<sub>2</sub>, 1.590 mg H<sub>2</sub>O. — 5.347 mg Sbst.: 1.186 ccm N (23°, 744 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 70.97, H 4.17, N 24.86. Gef. C 70.87, H 4.20, N 25.04.

Das Diazacarbazol ist eine 2-säurige Base; besonders gut krystallisiert das Nitrat, welches auch zu seiner Reinigung benutzt werden kann. Wurde das Carbazol in 15 Tln. 3-n. HNO<sub>3</sub> heiß gelöst, so schied sich nach dem Erkalten das Nitrat in farblosen Nadeln vom Schmp. 275—276° in recht guter Ausbeute ab.

5.068 mg Sbst.: 7.640 mg CO<sub>2</sub>, 1.410 mg H<sub>2</sub>O. — 3.561 mg Sbst.: 0.757 ccm N (24°, 748 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·2HNO<sub>3</sub>. Ber. C 40.66, H 3.07, N 23.74. Gef. C 41.11, H 3.11, N 24.05.

Das Pikrat fiel aus der alkohol. Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 310° aus.

Die für das Carbazol charakteristischen Farbreaktionen zeigt die Diaza-verbindung nicht. Ein mit der alkohol. Lösung der Base getränkter Fichten-span färbt sich mit Salzsäure nicht rot. Die Base löst sich ferner farblos in konz. Schwefelsäure, und die Lösung gibt weder mit Salpetersäure noch mit Isatin oder Benzaldehyd eine Färbung. Das Fehlen dieser Farbreaktionen dürfte auf der großen Reaktionsträgheit des Diazacarbazols beruhen, während das 4,4'-Dipyridyl-amin leicht in den  $\beta$ -Stellungen substituiert wird. So konnten wir weder ein Bromderivat noch einen Nitrokörper, auch bei Anwendung energischer Bedingungen, erhalten. Die Einwirkung von Natriumamid nach Tschitschibabin führte zu keinem Erfolg, ebenso wenig Versuche, den Wasserstoff der Imino-Gruppe durch eine Acyl- oder die Nitroso-Gruppe zu ersetzen. Dagegen gelang glatt die Anlagerung von Dimethylsulfat, während das Dipyridylamin mit Jodäthyl nicht reagierte.

Zur Methylierung des Diazacarbazols wurden 5 g mit 8 g Dimethyl-sulfat in 20 ccm Alkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der ölige Rückstand (8.5 g) wiederholt mit Äther digeriert, in Wasser aufgenommen und heiß mit Bariumchlorid in geringem Überschuß versetzt. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und mit Methylalkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung wurde durch Äther ein Öl gefällt, das nach längerem Stehenlassen im Exsiccator erstarrte. Nachdem die Krystalle durch Abpressen auf Ton von den anhaftenden Mutterlaugen befreit waren, wurden durch Lösen in Äthyl-alkohol und Fällen mit Äther farblose Spieße vom Schmp. 259—260° gewonnen.

3.331 mg Sbst.: 0.567 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{11}H_{10}N_3Cl$ . Ber. N 19.14. Gef. N 19.08.

Bei einem Versuch, die methylierte Base in alkalischer Lösung mit Ferri-cyankalium zu oxydieren, gelang es nicht, krystallisierte Produkte zu isolieren.

#### 1-Amino-3,6-diaza-carbazol.

5 g 3'-Amino-4'-pyridyl-3,4-pyrido-triazol<sup>3</sup>) wurden portionsweise allmählich in auf 280—290° erhitzen Paraffinöl eingetragen und das Gemisch hierauf noch 20 Min. auf 320° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich in guter Ausbeute die neue Base krystallisiert ab. Sie wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. So wurden farblose, flache Nadeln oder Blättchen erhalten, die bis 350° nicht schmolzen. Mäßig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester.

5.060 mg Sbst.: 12.020 mg CO<sub>2</sub>, 1.970 mg H<sub>2</sub>O. — 2.690 mg Sbst.: 0.725 ccm N (24°, 749 mm).

$C_{10}H_8N_4$ . Ber. C 65.18, H 4.38, N 30.44. Gef. C 64.79, H 4.36, N 30.53.

Das 1-Amino-3,6-diaza-carbazol wurde durch Auflösen in heißer 3-n. HNO<sub>3</sub> in das Nitrat übergeführt; dieses schied sich nach dem Erkalten in farblosen Nadeln ab, welche bis 350° nicht schmolzen und sich in der salpeter-sauren Lösung allmählich rot färbten.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 283°.

Eine Probe der Base wurde diazotiert. Die Diazo-Lösung gab mit Resorcin oder  $\alpha$ -Naphthol in Natronlauge eine schöne Färbung von blaustrichigem Rot.