

die Lösung abgekühlt, und bei p_H 6 mit 1 g Dehydro-ascorbinsäure versetzt. Nach 3–4 Stdn. scheiden sich 1.3 g gelbbraune Kristalle ab, die beim Umkristallisieren aus Wasser farblos werden. Die Substanz läßt sich nur schwer reinigen, da sie sich beim Umfällen leicht verändert; Rohprodukt: 62% d.Theorie.

$C_{10}H_{11}O_4N_8$ (297.1) Ber. N 23.57 Gef. N 24.69.

Erhitzt man die Substanz 30 Minuten bei 210° im Stickstoffstrom, so wird sie quantitativ decarboxyliert. Das entstandene Produkt läßt sich nach Stokstad¹⁰⁾ zu Pteridin-carbonsäure-(9) abbauen. Das UV-Spektrum ist identisch mit dem der von Stokstad isolierten Pteridin-carbonsäure-(9).

$C_7H_5O_2N_8$ (207.2) Ber. N 33.82 Gef. N 32.21.

6-Oxy-2-amino-9-formyl-pteridin-carbonsäure-(8) (XIV): 1 g 6-Oxy-2-amino-9-[α,β,γ -trioxy-propyl]-pteridin-carbonsäure-(8) wird in 350 ccm Wasser bei 100° gelöst; dann werden 10 ccm 2*n* $CH_3\cdot CO_2H$ zugegeben. Innerhalb von 15 Min. trägt man dann 4.1 g Natriumperjodat ein und rührt noch 20 Minuten. Beim Ansäuern auf p_H 4 scheiden sich nach dem Abkühlen 300 mg eines Aldehydes aus. Dieser reagiert bei 100° mit Phenylhydrazin in schwach essigsaurem Medium sofort unter Bildung eines roten Phenylhydrazons und läßt sich bei vorsichtiger Zugabe von verd. Kaliumpermanganat-Lösung zu 6-Oxy-2-amino-pteridin-dicarbon-säure-(8.9) oxydieren. Ihr Spektrum entspricht im wesentlichen dem der Dicarbon-säure, die aus 6-Oxy-2-amino-8.9-dimethyl-pteridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen werden kann.

$C_8H_5O_4N_8$ (251.2) (8.9-Dicarbon-säure) Ber. C 38.18 H 1.99 N 28.02

Gef. C 38.57 H 3.80 N 28.63.

Xanthopterin-carbonsäure (VI) aus 6.8-Dioxy-2-amino-9-[α -oxy-acetyl]-pteridin: Man rührt 250 mg 6.8-Dioxy-2-amino-9-[α -oxy-acetyl]-pteridin (IV) in 100 ccm Wasser mit 210 mg $Na_2H_3JO_6$, und erwärmt langsam unter Zugabe von 2*n* $CH_3\cdot CO_2H$, bis das $Na_2H_3JO_6$ völlig gelöst ist. Man benötigt dazu etwa 0.5 ccm und steigert die Temperatur innerhalb von 40 Minuten bis zum Sieden. Ein geringer Überschuß an $Na_2H_3JO_6$ ist noch nachweisbar. Nach dem heißen Abfiltrieren scheiden sich bei p_H 4 hellgelbe Flocken aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser werden bis zu 40 mg des 6.8-Dioxy-2-amino-9-formyl-pteridins (V) erhalten. Der Aldehyd wird in nur wenig 0.1*n* NaOH gelöst und langsam mit der äquiv. Menge Kaliumpermanganat in $n/4$ NaOH versetzt. Nach dem Eintropfen in heiße *n* HCl erhält man die gelbe Xanthopterincarbon-säure in 10-proz. Ausbeute. Die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd gelang nicht.

$C_7H_5O_4N_8$ (223.2) Ber. C 37.67 H 2.26 N 31.38 Gef. C 37.42 H 3.45 N 30.13.

Schmelzpunkte können für die dargestellten Verbindungen nicht angegeben werden, da alle Substanzen beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

12. Hans Fürst und Joachim Bosse; Notiz über höhermolekulare Carbazol-Derivate: 1-Oxy-carbazol-äther und 3-Alkylamino-carbazole*)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 25. Juli 1950)

Die Darstellung von 1-Oxy-carbazol-äthern und 3-Alkylamino-carbazolen unter Verwendung von höheren linearen Alkylchloriden und ihre Eigenschaften werden beschrieben.

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden für vergleichende Untersuchungen in der Gruppe der N-heterocyclischen Kohlenwasserstoffe mit höhermolekularen Seitenketten benötigt.

¹⁰⁾ E. L. R. Stokstad u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 70, 14-25 [1948].

*) Aus der Dissertat. von J. Bosse, Techn. Hochschule Braunschweig, 1947.

Die Ausgangssubstanz für die Gewinnung von Oxycarbazol-alkyl-äthern war 1-Oxy-carbazol, das unter den stellungsisomeren Oxyverbindungen des Carbazols die besten Ausbeuten ergab. Seine Darstellung aus 1-Nitro-carbazol über das 1-Amino-carbazol und die Diazoniumverbindung erschien wegen der geringen Ausbeute bei der Nitrierung des Carbazols ungünstig. Wir stellten deswegen die Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) dar¹⁾, erhielten aus ihrem Kaliumsalz durch Kalischmelze das Kaliumsalz der 1-Oxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) und führten dieses durch Abspaltung der Sulfongruppen mit verd. Schwefelsäure unter Druck in 1-Oxy-carbazol über. 1-Oxy-carbazol-natrium setzte sich mit niedermolekularen Alkylchloriden in Äthanol im Druckrohr zu 1-Alkyl-oxy-Verbindungen des Carbazols um²⁾.

Die Darstellung der höhermolekularen Äther, vom Decyläther an, gestaltete sich einfacher; das Oxycarbazol wurde ohne Lösungsmittel mit dem *n*-Alkylchlorid und Natriummethylat im Druckrohr erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierten die Äther aus. Die Reinigung der Äther erfolgte über die Pikrate. Die Äther wurden durch Analyse und zwei Farbreaktionen identifiziert: Nach J. Guareschi und S. Lustgarten³⁾ geben sie keine Phenolreaktion mehr wie das Oxycarbazol, wohl aber wie dieses oder Carbazol noch die Reaktion mit Chloranil in Epichlorhydrin⁴⁾ als sekundäre Amine. Die niedermolekularen Äther sind Öle; vom Decyläther an bilden sie lange, farblose Nadeln.

Unter den stellungsisomeren Alkylamino-Verbindungen wurden die des 3-Amino-carbazols für die Synthese ausgewählt. Wir stellten zunächst das 9-Nitroso-carbazol dar⁵⁾ und aus diesem mit konz. Salpetersäure (d 1.4) das 9-Nitroso-3-nitro-carbazol. Durch Abspalten der Nitrosogruppe mit alkoholischer Kalilauge wurde das 3-Nitro-carbazol erhalten. Die beiden anderen in der Literatur erwähnten Nitrierungsverfahren für Carbazol, mit 10-proz. Salpetersäure⁶⁾ bzw. mittels konz. Salpetersäure in Nitrobenzol⁷⁾, waren wegen ihrer schlechten Ausbeute an 3-Nitro-carbazol unbefriedigend. Durch Reduktion der Nitroverbindung mit Natriumdithionit⁸⁾ entstand 3-Amino-carbazol. Die weiße Rohbase ist stark lichtempfindlich; sie färbt sich nach kurzer Zeit hellbräunlich. Wir fanden, daß diese Empfindlichkeit beim üblichen Umkristallisieren in Xylol bestehen bleibt, daß aber aus viel Methanol ein rein weißes beständiges Produkt auskristallisiert, das die physikalischen und chemischen Eigenschaften des in der Literatur beschriebenen 3-Amino-carbazols besitzt^{5,9)}.

¹⁾ Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Dtsch. Reichs-Pat. 258298 [1912/1913]; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 11, 170 [1915].

²⁾ R. Kuhn u. O. Westphal, B. 73, 1105 [1940].

³⁾ B. 5, 1055 [1872]; Ztschr. analyt. Chem. 22, 97, 467 [1883].

⁴⁾ J. Sivadjian, C. 1935 II, 407.

⁵⁾ Abgeänderte Vorschrift nach F. Werther, Dissertat. Techn. Hochschule Braunschweig, 1923, S. 28.

⁶⁾ Agfa, Dtsch. Reichs-Pat. 295817; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 13, 249 [1926].

⁷⁾ Farbwerke Meister, Lucius und Brüning, Dtsch. Reichs-Pat. 294016 [1913/1916]; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 12, 909 [1917].

⁸⁾ P. Ziersch, B. 42, 3798 [1909].

⁹⁾ F. Ullmann, B. 31, 1697 [1898]; A. 332, 97 [1904]; O. Ruff u. V. Stein, B. 34, 1679 [1901].

Versuche zur Alkylierung des 3-Amino-carbazols mittels höherer *p*-Toluolsulfonsäure-alkylester oder mittels Alkylchloriden und Natriumamid nach Th. M. Sharp¹⁰⁾ mißlingen. Durch Abänderung eines Alkylierungsverfahrens für aliphatische Amine von O. Westphal und D. Jerchel¹¹⁾ gelang es uns, sowohl langkettige 3-Alkylamino-carbazole wie auch 3-Dialkylamino-carbazole zu gewinnen. Dabei wurde 3-Amino-carbazol mit wenig Äthanol unter Druck mit dem jeweiligen Alkylchlorid (vom Decyl- bis zum Cetylchlorid) mehrere Stunden auf etwa 190° erhitzt. Das Endprodukt bestand immer aus einer tiefroten Flüssigkeit und gelben Kristallen, die sich nach dem Umkristallisieren als Monoalkylamino-Derivate erwiesen. Die Dialkylverbindungen schieden sich aus den eingeeengten Mutterlaugen nach längerem Stehenlassen als feine, in Büscheln angeordnete Nadeln ab. Die 3-Monoalkylamino-carbazole schmelzen wesentlich niedriger als das 3-Amino-carbazol, ihre Schmelzpunkte nehmen mit wachsender Länge der Alkylkette ab. Das gleiche Verhalten zeigen die 3-Dialkylamino-carbazole. Die oben genannten 1-Oxy-carbazol-äther schmelzen ebenfalls niedriger als das Ausgangsprodukt, die Schmelzpunkte nehmen aber mit wachsender Alkylkettenlänge langsam zu.

Als Eintrittsstelle für die Alkylreste ist mit Sicherheit die Aminogruppe anzunehmen, da der Kerniminstickstoff bekanntlich nur schwach basisch ist. Tatsächlich gelang es nicht, eine derart alkylierte Verbindung zu diazotieren, wohl aber das nicht substituierte 3-Amino-carbazol⁹⁾.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von 1-Oxy-carbazol-äthern

1-Oxy-carbazol: 1 Tl. Kaliumsalz der Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) wurde in 3.5–4 Tln. geschmolzenes Kaliumhydroxyd eingetragen und die Schmelze $\frac{1}{2}$ Stde. auf 220–230° unter Rühren erhitzt. Durch Weiterbehandlung nach der bekannten Vorschrift⁴⁾ wurden aus 15 g Trisulfonsäure 0.53 g (10% d. Th.) 1-Oxy-carbazol in silbrig glänzenden Blättchen gewonnen. Sie hatten nach Umkristallisieren aus Toluol den Schmp. 163° (Lit.: 163°) und waren lichtbeständig. Aus der Mutterlauge konnte kein 1-Oxy-carbazol mehr gewonnen werden.

$C_{12}H_9ON$ (183.1) Ber. C 78.70 H 4.92 N 7.65 Gef. C 78.29 H 5.02 N 7.76.

1-Oxy-carbazol wurde mit Chloroform und Kalilauge erwärmt. Die auftretende starke Grünfärbung deutete auf einen Farbstoff nach Art des Triphenylmethans hin. Diese Farbreaktion für die freie phenolische Oxygruppe gelingt nicht mit Carbazol und den nachfolgend beschriebenen 1-Oxy-carbazol-äthern.

1-Oxy-carbazol-hexyläther: 3.6 g 1-Oxy-carbazol wurden mit 10.8 g n_{10} methanol. Natriummethyolat-Lösung versetzt und auf dem Wasserbad trocken gedunstet. Es hinterblieben 4.0 g 1-Oxy-carbazol-natrium als braunes, stark hygroskopisches Pulver. 2.05 g wurden in 15 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 1.2 g *n*-Hexylchlorid (molekulare Menge) versetzt und die rotbraune Lösung 6 Stdn. bei 180° im Druckrohr erhitzt. Nach beendeter Umsetzung war das Reaktionsgut farblos auskristallisiert. Nach dem Öffnen des Rohres trat bei Zutritt von Luftsauerstoff eine rötlichviolette Färbung auf, die bald die ganze Masse erfaßte. Diese wurde mit Äther aufgenommen, ungelöstes Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung eingedunstet. Es blieben 2.1 g eines dunkelbraunen Öls zurück, das auch nach längerem Stehen im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd nicht kristallisierte.

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1939, 855.

¹¹⁾ Kolloid-Ztschr. 101, 213 [1942].

2.15 g des Öls, in wenig Äthanol gelöst, wurden mit dem 1.5 fachen der ber. Menge gelöster Pikrinsäure aufgekocht. Nach dem Abkühlen fielen 3.2 g Pikrat des Hexyläthers aus; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol rote warzenförmige Kristalle vom Schmp. 116°.

$C_{24}H_{34}O_2N_4$ (496.2) Ber. N 11.28 Gef. N 11.34.

1-Oxy-carbazol-decyläther: 1.85 g 1-Oxy-carbazol wurden mit 5.4 g *n*/₁₀ methanol. Natriummethylat-Lösung und 1.8 g *n*-Decylchlorid in molekularen Mengen 6 Stdn. im Druckrohr auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann mit Äther ausgezogen und vom ausgefallenen Natriumchlorid abgesaugt. Nach dem Eindunsten i. Vak. hinterließ die Lösung ein tiefcrotes Öl, das nach 24 Stdn. zu einer festen Masse erstarrte. Diese wurde mit Äther ausgekocht und die Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet. Der zurückgebliebene Sirup (1.6 g) kristallisierte im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd. Nach dem Abpressen auf Ton wurden die bräunlichen Kristalle in Äthanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und eingeeengt. Nach dem Anspritzen mit wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung wurde auf -10° abgekühlt, wobei sich feine weiße Nadeln ausschieden, die mehrmals aus Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp. 49°; Ausb. 0.84 g (26% d.Th.).

$C_{22}H_{28}ON$ (323.3) Ber. C 81.75 H 8.98 N 4.38 Gef. C 81.12 H 9.07 N 4.28.

Pikrat: Rote Kristalle vom Schmp. 92.5°.

Die Darstellung der folgenden Oxy-carbazol-äther erfolgte analog der des Decyläthers:

1-Oxy-carbazol-dodecyläther aus 1.85 g 1-Oxy-carbazol und 2.05 g *n*-Dodecylchlorid: Weiße Kristallnadeln vom Schmp. 58°; Ausb. 1.2 g (34% d.Th.).

$C_{24}H_{32}ON$ (351.3) Ber. N 3.99 Gef. N 4.09.

Pikrat: Schmp. 93°.

1-Oxy-carbazol-tetradecyläther aus 1.85 g 1-Oxy-carbazol und 2.3 g *n*-Tetradecylchlorid: Schwach gelblichige Nadeln vom Schmp. 65°; Ausb. 1.5 g (39% d.Th.).

$C_{26}H_{34}ON$ (379.2) Ber. N 3.69 Gef. N 3.60.

Pikrat: Schmp. 93.5°.

1-Oxy-carbazol-cetyläther aus 1.85 g 1-Oxy-carbazol und 2.6 g *n*-Cetylchlorid: Bläßrosafarbene Nadeln vom Schmp. 70°; Ausb. 1.6 g (39% d.Th.).

$C_{28}H_{40}ON$ (407.3) Ber. N 3.44 Gef. N 3.34.

Pikrat: Schmp. 94°.

Jeweils wenige Kristalle der 1-Oxy-carbazol-äther wurden mit etwas Chloranil und einigen Tropfen Epichlorhydrin versetzt. Es entstand in allen Fällen wie bei Carbazol die für freie sekundäre Amine charakteristische Violettfröbung.

Darstellung von 3-Alkylamino-carbazolen

3-Amino-carbazol⁵⁾: 50 g Carbazol wurden mit Natriumnitrit in Eisessig in das 9-Nitroso-carbazol übergeführt und durch Zusatz von Salpetersäure (d 1.4) und Eisessig zur Reaktionsmischung in das 9-Nitroso-3-nitro-carbazol verwandelt; Ausb. 54 g (73% d.Th.). Bei Überschuß an Salpetersäure entsteht nebenher Dinitrocarbazol. Die Nitrosogruppe wurde durch 40-proz. methanol. Kalilauge abgespalten und das gebildete 3-Nitro-carbazol aus Eisessig umkristallisiert, wobei geringe Mengen Dinitrocarbazol unlöslich zurückblieben. Gelbbraune Blättchen vom Schmp. 205°; Ausb. 45 g (71% d.Th.).

14 g 3-Nitro-carbazol wurden in heißer methanol. Kalilauge mit Natriumdithionit reduziert. Die farblose Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen, wobei sich 3-Amino-carbazol in weißen Flocken ausschied, die sich am Licht hellbraun verfärbten. Das getrocknete Rohprodukt wurde aus viel Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Farblose lichtbeständige Blättchen vom Schmp. 254°; Ausb. 4.9 g (41% d.Th.).

$C_{15}H_{19}N_2$ (182.1) Ber. N 15.40 Gef. N 15.62.

3-Decylamino-carbazol: 2.7 g 3-Amino-carbazol wurden mit 1.77 g *n*-Decylchlorid (1.5 : 1 Mol.) und 10 ccm absol. Äthanol 15 Stdn. im Einschlußrohr auf 190° erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich aus der dunkelroten Flüssigkeit gelbe Kristalle ab,

die abfiltriert und mehrfach mit Äthanol gewaschen wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol mit Zusatz von Aktivkohle silberglänzende Blättchen mit bläulicher Fluorescenz vom Schmp. 142°; Ausb. 0.8 g (17% d.Th.).

$C_{22}H_{30}N_2$ (322.3) Ber. C 81.90 H 9.32 N 8.70 Gef. C 81.08 H 9.36 N 8.79.

Die Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen einen dunkelroten Sirup, der nicht kristallisierte.

3-Dodecylamino-carbazol wurde entsprechend dem 3-Decylamino-carbazol aus 1.85 g 3-Amino-carbazol und 2.05 g *n*-Dodecylchlorid (1 : 1 Mol.) dargestellt. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 140°; Ausb. 0.9 g (25% d.Th.).

$C_{34}H_{54}N_2$ (350.3) Ber. N 8.00 Gef. N 8.00.

3-[Bis-dodecyl-amino]-carbazol kristallisierte aus der Mutterlauge des 3-Dodecylamino-carbazols nach Einengen i. Vak. und längerem Stehen in langen, strahlenförmigen Nadelbüscheln aus. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol grauweiße Nadeln vom Schmp. 151°; Ausb. 0.81 g (15% d.Th.).

$C_{38}H_{58}N_2$ (518.4) Ber. N 5.40 Gef. N 5.15.

3-Tetradecylamino-carbazol entsteht analog dem 3-Dodecylamino-carbazol aus 2.73 g 3-Amino-carbazol und 2.33 g *n*-Tetradecylchlorid. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 137°; Ausb. 1.6 g (28% d.Th.).

$C_{42}H_{66}N_2$ (378.3) Ber. N 7.4 Gef. N 7.46.

3-[Bis-tetradecyl-amino]-carbazol schied sich aus der Mutterlauge des 3-Tetradecylamino-carbazols in Nadelbüscheln vom Schmp. 141° ab; Ausb. 1.21 g (14% d.Th.).

$C_{46}H_{70}N_2$ (574.5) Ber. N 4.88 Gef. N 4.95.

3-Cetyl-amino-carbazol wurde entsprechend dem 3-Dodecylamino-carbazol aus 5 g 3-Amino-carbazol und 4.5 g *n*-Cetylchlorid erhalten. Weiße Kriställchen vom Schmp. 134°; Ausb. 3.42 g (31% d.Th.).

$C_{22}H_{42}N_2$ (406.3) Ber. N 6.90 Gef. N 6.76.

3-[Bis-cetyl-amino]-carbazol kristallisierte aus der Mutterlauge des 3-Cetylamino-carbazols in farblosen Pyramiden vom Schmp. 137°; Ausb. 2.13 g (12% d.Th.).

$C_{66}H_{110}N_2$ (630.6) Ber. N 4.44 Gef. N 4.35.

13. Hans Herloff Inhoffen, Horst Pommer, Klaus Winkelmann und Hans-Joachim Aldag: Synthese des Octadien-(3.5)-dions-(2.7)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 25. Juli 1950)

Es wird eine Synthese von Octadien-(3.5)-dion-(2.7), welche von Butin-(1)-ol-(3) ausgeht, beschrieben.

Kürzlich berichteten wir über einige Arbeiten, die zum totalsynthetischen Aufbau von verschiedenen Carotinoid-Kohlenwasserstoffen führten¹⁻⁵). Dabei

¹) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. E. G. Meth, Chem.-Ztg. 74, 211 [1950].

²) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram u. H. Pommer, Abhandlungen der Braunschw. Wiss. Ges. 1950 II, 75.

³) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram u. H. Pommer, Chem.-Ztg. 74, 285 [1950].

⁴) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, Chem.-Ztg. 74, 309 [1950].

⁵) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, A. 569, 237 [1950].

⁶) H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Westphal, A. 570, 69 [1950].

⁷) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram, G. Rummert u. H. Pommer, A. 570, 54 [1950].

⁸) H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, A. 569, 226 [1950].