

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen

Neovius, Werner

1908

b) Mit Nitrobenzol als Verdünnungsmittel

[urn:nbn:de:bsz:31-276198](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276198)

0.1244 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0432 g H₂O
 C₂₈ H₁₇ O₆ N · Ber. C = 72,57 H = 3,67
 Gef. C = 72,57 H = 3,86

Durch längeres Erhitzen der Schwefelkohlenstofflösung wird die Ausbeute etwas besser.

5 g Carbazol, 15 g Phtalsäureanhydrid, 30 g Aluminiumchlorid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 14 Stunden am Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt wie oben aufgearbeitet. Die Ausbeute an Carbazol-C-diphtaloylsäure betrug 2.2 g — an zurückgewonnenem Carbazol 3.7—3.8 g.

b) Mit Nitrobenzol als Verdünnungsmittel.

Arbeitet man mit denselben Gewichtsverhältnissen, aber nimmt Nitrobenzol statt Schwefelkohlenstoff, so tritt die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung und starker Selbstwärmung ein. Nachdem die Reaktion nach ca. 1½ Stunden nachgelassen hat, wird noch 7 Stunden bei 60° gehalten und das Reaktionsgemisch wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die Ausbeute an aus Natronlauge ausgefallter Säure beträgt ca. die anderthalbfache Menge des benutzten Carbazols. Sie stellt ein hellgraues Pulver dar, das sich nicht aus organischen Lösungsmitteln krystallisieren lässt; auch nicht durch Auskochen mit Tierkohle lassen sich die grauen Verunreinigungen entfernen.

Zur Reinigung benutzte ich deshalb ein anderes, obwohl verlustreiches Verfahren. Die conc. ammoniakalische Lösung der Säure wurde mit ca. dem 20 fachen Volumen Wasser verdünnt und ganz wenig Magnesiumsulfatlösung zugegeben. Nach einigen Minuten fällt ein Teil der Säure als Magnesiumsalz aus, ein voluminöser Niederschlag, der die Verunreinigungen mit sich reisst. Es wird abfiltriert und das klare Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei die Carbazoldiphtaloylsäure als ein fast weisses, amorphes Pulver ausfällt. Der Schmelzpunkt ist derselbe (300°), wie bei der in Schwefelkohlenstofflösung erhaltenen Säure. Durch dieses Reinigungsverfahren ging aber fast die Hälfte der rohen Säure verloren.

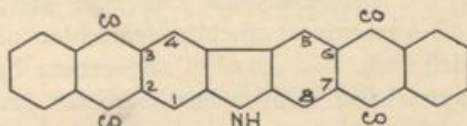
Es wurde wieder bei 150° getrocknet.

0.1206 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.0450 g H₂O
 0.3105 g Sbst.: 8.5 ccm N (26°, 754.5 mm)
 C₂₈ H₁₇ O₆ N · Ber. C = 72,57, H = 3,67, N = 3,02
 Gef. C = 72,28, H = 4,14, N = 3,02

Die Carbazoldiphtaloylsäure bildet auch mit Calcium-, Eisen-, Quecksilber-, Zink-, Blei-, Zinn-, Mangan- und Nickel-Salzen in Wasser unlösliche, graue bis schwarze Niederschläge. Mit Kupfersulfat bekommt man ein hellgrünes Kupfersalz.

Mit Rücksicht auf die bei solchen Kondensationen bevorzugte p-Stellung ist es am wahrscheinlichsten, dass die Phtaloylsäuregruppen entweder in die p-Stellung zu der Diphenylbindung oder zu der Imidogruppe eingetreten sind. Zwar erfolgt der Eintritt beim Fluoren¹⁾ in die p-Stellung zu der Diphenylbindung aber, weil durch direkte Nitrierung des Carbazols mit Salpetersäure in Eisessig das 3,6-Dinitrocarbazol²⁾ erhalten wird, so habe ich doch angenommen, dass die beiden Phtalsäuregruppen in die p-Stellung zu der Imidogruppe eingetreten sind, wonach die Säure als 3,6-Carbazoldiphtaloylsäure zu bezeichnen wäre.

2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazol.



2 g Carbazoldiphtaloylsäure in 50 ccm Schwefelsäure werden 3 Stunden auf 90°, nachher noch 3 Stunden auf 100° erhitzt. Es wird nach dem Erkalten vorsichtig in Wasser gegossen und das ausgeschiedene, braune Kondensationsprodukt sorgfältig mit Wasser und Ammoniak ausgekocht, um entstandene Sulfosäuren und unveränderte Carbazoldiphtaloylsäure zu entfernen. Beim Auskochen mit Ammoniak muss eine sehr verdünnte Ammoniaklösung verwendet werden, weil das Filtrieren sonst zu langsam geht. Der so erhaltene, schwefelfreie Körper (1.2 g) wird durch ca. 2-stündiges Kochen in etwa 600 g Chinolin gelöst, wobei sich schon schöne, goldgelbe, glänzende Krystallnadelchen bilden. Aus der siedend heiss abfiltrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Diphtaloylcarbazol in goldgelben Krystallnadeln aus. Es wird abfiltriert, mit etwas Chinolin, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether nachgewaschen. Ausbeute 0.45 g (ca. 25% der Theorie).

Bei 240—250° getrocknet.

0.1150 g Subst.: 0.3340 g CO₂, 0.0352 g H₂O

0.2055 g Subst.: 6 ccm N (22.5°, 758.5 mm)

C₂₈ H₁₃ O₄ N·Ber. C = 78.69, H = 3.04, N = 3.28

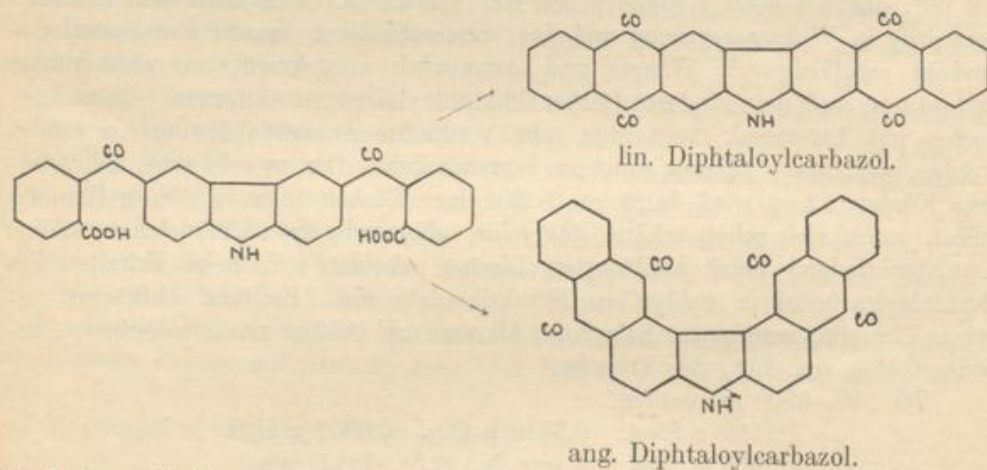
Gef. C = 79.05, H = 3.40, N = 3.29

¹⁾ Goldschmidt und Lipschitz. M. 25. 1164. C. 1905 I. 362.

²⁾ Täuber B. 25. 128 (1892).

Als Krystallisationsmittel lässt sich ebensogut Pyridin verwenden. In Nitrobenzol ist das Diphtaloylcarbazol wieder schwerlöslicher; kocht man z. B. das rohe Kondensationsprodukt mit Nitrobenzol aus, so werden die dunklen Verunreinigungen entfernt, und das Diphtaloylcarbazol bleibt hellgelb zurück. In anderen Lösungsmitteln ist es äusserst schwerlöslich oder ganz unlöslich. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rotvioletter Farbe. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern scheint sich beim Erhitzen allmählich zu zersetzen. Bei 450° war es noch nicht geschmolzen. Beim Küpen mit alkalischem Hydrosulfit giebt das Diphtaloylcarbazol eine intensive, dunkelbraune Küpe, welche ungebeizte Baumwolle ebenso anfärbt. Die Farbe schlägt beim Auswaschen mit Wasser oder Säuren in ein leuchtendes Hellgelb um. Diese Farbe ist aber nicht alkaliecht, sie geht nämlich mit Alkalien wieder in braun über — wahrscheinlich durch Salzbildung der Imidogruppe —, ein Braun, das sich allerdings beim Auswaschen mit Wasser wieder in Gelb verwandelt, — offenbar durch Hydrolyse. Man kann die Carbazoldiphtaloylsäure auch durch Schmelzen mit Chlorzink bei 200° kondensieren, das Chlorzink lässt sich aber nur sehr schwer auskochen, und die Ausbeute ist erheblich schlechter, als mit Schwefelsäure.

Bemerken möchte ich noch, dass die oben angegebene lineare Konstitutionsformel für das Diphtaloylcarbazol nicht sicher begründet ist. Die Carbazol-3,6-Diphtaloylsäure kann sich nämlich in zwei verschiedenen Richtungen kondensieren:



Ich habe vorläufig angenommen, dass diese Kondensation in para-Stellung zur Diphenylbindung des Carbazols erfolgt.