

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **1. Versuche zur Darstellung von Diphtaloylcarbazolen**

**Neovius, Werner**

**1908**

3) Synthese des 2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazols

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

an, in der Hoffnung, dass das Kondensationsprodukt sich leichter krystallisieren lassen würde. Zu diesem Zwecke erhitzte ich je 0.5 g des rohen Reduktionsproduktes mit 5 g conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr im Bender-Hobein'schen Bombenofen.

Nach 10 stündigem Erhitzen auf 300° war die Substanz vollständig verkohlt, und die schwarze Masse küpte weder mit alkalischem Hydrosulfit noch mit Zinkstaub und Natronlauge. Die nach 10-stündigem Erhitzen auf 200°, bezw. 240–250° erhaltenen Produkte zeigten eine etwas dunklere, rötlichbraune Farbe als der benutzte Amidokörper, enthielten aber zu viel Stickstoff (4.7 bezw. 4.03 Prozent, statt für  $C_{28}H_{13}O_4N$  ber. N = 3.26). Beim Küpen und Anfärben verhielten sie sich wie der Amidokörper, nur war die Küpe ebenso wie die Anfärbung etwas dunkler rotbraun als bei dem Amidokörper. Uebrigens sei, was diese Verhältnisse anlangt, auf den theoretischen Teil verwiesen.

### 3) Synthese des 2, 3, 6, 7-Diphtaloylcarbazols.

#### 3, 6-Carbazoldiphtaloylsäure.

##### a) Mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel.

10 g Carbazol und 30 g Phtalsäureanhydrid, beide fein zerrieben, werden mit 120 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen, 60 g Aluminiumchlorid zugegeben und das Ganze 4 Stunden am Wasserbade erhitzt. Es bildet sich eine rotbraune Aluminiumchloriddoppelverbindung und entweicht viel Chlorwasserstoff. Nach 4 Stunden hat die Chlorwasserstoffentwicklung fast ganz nachgelassen. Man lässt erkalten, zersetzt mit Salzsäure und Wasser und entfernt Thonerde, Phtalsäure und Schwefelkohlenstoff nach dem allgemeinen Verfahren. Das so gewonnene, hellgelbe Reaktionsprodukt löst sich zum grössten Teil in heissem Ammoniak, aber die durch Ansäuern des Filtrates gewonnene Säure löst sich nicht mehr klar, auch nicht nach mehrmaligem Umfällen aus Ammoniak. Immer bleibt etwas, obwohl nur wenig ungelöst. In Soda und Natronlauge löst sie sich in der Kälte fast vollständig zu einer trüben Lösung, aus der sich aber beim Kochen ein farbloser Körper (Carbazol) ausscheidet. Hiernach liegt in dem ammoniaklöslichen Produkte keine reine Carbazoldiphtaloylsäure, aber auch kein unverändertes Carbazol vor. Carbazol ist ja in Ammoniak ganz unlöslich, in siedend heisser Natronlauge nur spurenweise löslich, und scheidet sich beim Erkalten aus der alkalischen Lösung wieder aus. Das entstandene Rohprodukt

scheint demnach ein aus Carbazol-C-phtaloylsäuren und Carbazol-N-phtaloylsäure bestehendes Gemisch zu sein.<sup>1)</sup> Durch andauerndes Kochen mit Ammoniak oder beim Versetzen mit Salzsäure wird letztere Verbindung langsam zu Carbazol und Phtalsäure verseift.

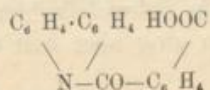
Noch leichter wird die Zersetzung durch kochendes Alkali bewirkt.

Die Substanz wurde deshalb mit Natronlauge einige Zeit ausgekocht und die Carbazol-C-phtaloylsäure aus dem abfiltrierten, alkalischen Filtrate durch Ansäuern mit Salzsäure als eine in der Hitze sich zusammenballende, oelige Masse ausgefällt. Um die bei der Verseifung entstandene Phtalsäure<sup>2)</sup> zu entfernen, wurde zuletzt noch mit Wasser ausgekocht. Die Ausbeute betrug 3.5 g einer bei 300—301° schmelzenden Substanz. Sie löst sich jetzt schon in der Kälte mit lichtgelber Farbe in verdünntem Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung, und diese Lösungen bleiben klar auch beim Kochen. In Natronlauge ungelöst blieben im Ganzen 6.5—6.6 g unverändertes, bezw. durch Verseifung zurückgewonnenes Carbazol. (Aus Alkohol krystallisiert Fp. 240—241° uncorr.) Die Substanz liess sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen. In Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie unlöslich, in Nitrobenzol ziemlich leichtlöslich, in Benzol, Alkohol, Aceton, Toluol, Xylol und Cumol schwerlöslich, bezw. unlöslich.

Sie wurde über das Bariumsalz gereinigt und zu diesem Zwecke die conc. ammoniakalische Lösung mit Bariumchlorid versetzt, wobei das in Wasser unlösliche, hellgelbe Bariumsalz ausfiel. Es wurde abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit Salzsäure wieder zersetzt. Die so gewonnene Säure (Ausbeute 2 g) war reine Carbazol-diphtaloylsäure. Für die Analyse wurde sie bei 150° getrocknet.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralblatt 1907. 4. Sept. Bd. II, 817.

R. Stümmer hat durch Erhitzen von 10 g Phtalsäureanhydrid, 10 g (= 0.9 Mol) Carbazol, 15 g Aluminiumchlorid und 1½ l Schwefelkohlenstoff nicht „Carbazol-o-ketobenzoesäure“ (besser Carbazol-C-phtaloylsäure), sondern „N-Carboxylcarbazol-o-benzoesäure“ (besser zu bezeichnen als Carbazol-N-phtaloylsäure)



erhalten. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde sie in reinem Zustande gewonnen. Die Carbazol-o-ketobenzoesäure scheint er auch isoliert zu haben und giebt den Schmelzpunkt zu 312° an. (Vgl. Goldschmidt und Lipschitz. Monatshefte f. Chemie. 25. 1164, C. 1905 I. 362), Chem. Zeitung 1907. 84.

<sup>2)</sup> Scholl und Seer haben auch beim Thiodiphenylamin die Beobachtung gemacht, dass ein Teil der Phtalsäure an die Imidogruppe gebunden und durch längeres Kochen mit Alkali wieder abgespalten wird. Chr. Seer. Dissertation. Karlsruhe. 1908.

0.1244 g Sbst.: 0.3310 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>28</sub> H<sub>17</sub> O<sub>6</sub> 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.

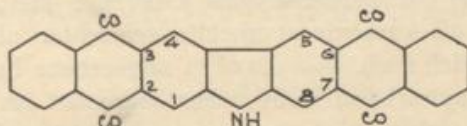
Es wurde wieder bei 150° getrocknet.

0.1206 g Sbst.: 0.3196 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O  
 0.3105 g Sbst.: 8.5 ccm N (26°, 754.5 mm)  
 C<sub>28</sub> H<sub>17</sub> O<sub>6</sub> 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 Fluoren<sup>1)</sup> in die p-Stellung zu der Diphenylbindung aber, weil durch direkte Nitrierung des Carbazols mit Salpetersäure in Eisessig das 3,6-Dinitrocarbazol<sup>2)</sup> 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 CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O

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

C<sub>28</sub> H<sub>13</sub> O<sub>4</sub> N·Ber. C = 78.69, H = 3.04, N = 3.28

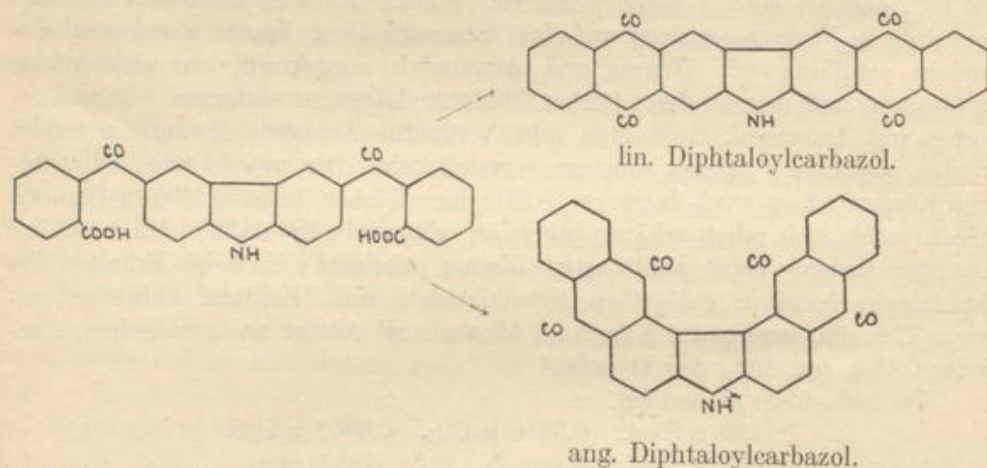
Gef. C = 79.05, H = 3.40, N = 3.29

<sup>1)</sup> Goldschmidt und Lipschitz. M. 25. 1164. C. 1905 I. 362.

<sup>2)</sup> 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  $450^{\circ}$  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  $200^{\circ}$  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.