

Albert Blank: Ueber Carbazol. (Vorgetragen in der Sitzung am 10. November 1890.)

I. Reduction.

Graebe hat bei Gelegenheit seiner ausführlichen Arbeiten über Carbazol¹⁾ gezeigt, dass dasselbe mit Jodwasserstoff und Phosphor im Druckrohr reducirt, sechs Atome Wasserstoff aufnimmt und in eine Base, das Carbazolin $C_{12}H_{15}N$ übergeht. Indem Graebe das salzsaure Salz dieser Base auf 300° erhitzte, erhielt er ein zweites, um zwei Wasserstoffatome ärmeres Reductionsproduct des Carbazols, das Hydrocarbazol, $C_{12}H_{13}N$. Wegen der umständlichen Darstellungsmethode des letzteren ist bis heute wenig über die Eigenschaften desselben bekannt geworden. Um mir Material zu einer Untersuchung über die reducirten Carbazole zu verschaffen, versuchte ich die Reduction nach der Ladenburg'schen Methode auszuführen.

Carbazol in aethylalkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, bleibt unverändert. Bei Anwendung des höher siedenden Amylalkohols, welchen Bamberger zuerst als Lösungsmittel bei Reductionsversuchen mit metallischem Natrium einführte, gelang es mir, das Carbazol glatt zu Hydrocarbazol zu reduciren.

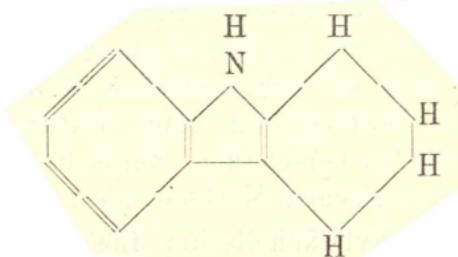
Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: In die Lösung von je 50 gramm Carbazol in 750 gramm siedenden Amylalkohols wurden nach und nach 60—70 gramm Natrium unter Rückflusskühlung eingetragen. Die schwach gelb gefärbte Lösung nimmt nach kurzer Zeit eine hellere Farbe an, um gegen Ende der Reaction wieder dunkler zu werden. Der Versuch wird hierauf unterbrochen, die Lösung noch heiss in Wasser

1) Graebe, Glaser, Ann. 163,343.

gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und die amylnalkoholische Lösung abgehoben. Nachdem der Amylnalkohol abdestillirt ist, treibt man zur Reinigung das rückständige Hydrocarbazol mit stark gespanntem Wasserdampf über. Nach mehrmaligen Umcrystallisiren aus Alkohol wird es mit den von Graebe angegebenen Eigenschaften rein erhalten. Abzüglich geringer, nach Massgabe der Heftigkeit der Reaction, schwankender Mengen unveränderten Carbazols, die sich beim Erkalten des Amylnalkohols abscheiden, ist die Ausbeute an Hydrocarbazol nahezu quantitativ. Die Analyse ergab die schon von Graebe ermittelte empirische Formel $C_{12}H_{13}N$ (Tetrahydrocarbazol).

Die Reduction mit Natrium und Amylnalkohol bleibt beim Hydrocarbazol stehen; durch weitere Behandlung desselben mit obigem Reductionsmittel wurde kein Carbazolin erhalten. Dieselbe Aehnlichkeit, welche zwischen Carbazol und Hydrocarbazol besteht, tritt auch beim Vergleich des von mir dargestellten Methyl- und Acetylhydrocarbazols mit den entsprechenden Derivaten des Carbazols hervor.

Die Constitutionsformel des Tetrahydrocarbazols ist unter der Annahme, dass die Wasserstoff-Addition an einem der beiden Benzolkerne stattfindet, die folgende:



Ebenso wie Carbazol liefern auch Hydrocarbazol und Carbazolin nach meinen Versuchen Nitrosoderivate in Form gelber zersetzlicher Oele. Hierdurch ist ein weiterer Beweis für die Auffassung des Carbazolins als Imidobase gegeben.

II. Synthese des Carbazols.

Carbazol wurde zuerst von Graebe synthetisch dargestellt, indem er Anilin und Diphenylamin über glühende Röhren destillirte¹⁾. Graebe sprach in Folge dessen das Carbazol als Diphenylderivat an. Den Beweis, dass Carbazol als Orthoderivat aufzufassen ist, lieferte Goske²⁾, welcher durch Entschwefeln

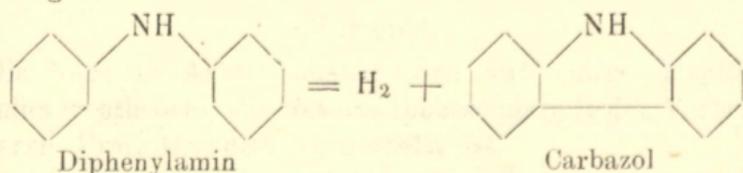
1) Graebe, Ann. 167, 125 174, 177.

2) Goske, Ber. XX, 232.

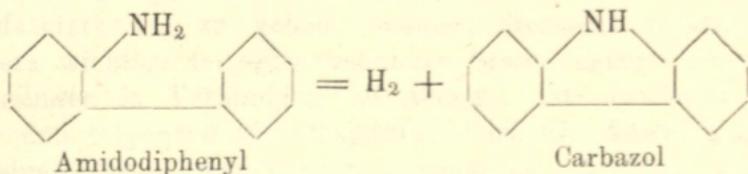
des O-Thiodiphenylamins mit Kupfer, Carbazol erhielt. Es ist mir nun gelungen, eine weitere Stütze für die Constitutionsformel des Carbazols auf synthetischem Wege zu erbringen:

Wird Ortho-Amidodiphenyl über eine lange Schicht von glühendem Kalk destillirt, so bildet sich eine reichliche Menge Carbazol, das in Form weisser glänzender Blättchen in die Vorlage sublimirt. Zur vollständigen Reinigung aus Alkohol umcrystallisirt, wurde es durch Schmelzpunkt, Reactionen und Ueberführung in das Pikrat identificirt.

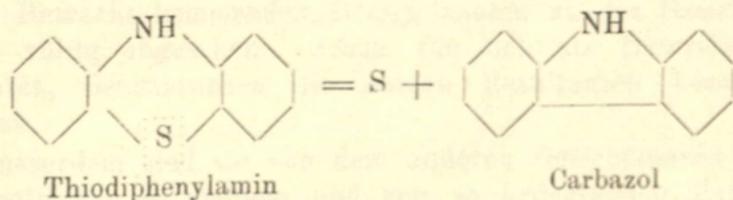
Die Graebe'sche Carbazolsynthese aus Diphenylamin, in welchem die beiden Benzolkerne durch die Imidogruppe verknüpft sind, verläuft unter Diphenylbildung nach folgender Gleichung:



Im Gegensatz hierzu ist bei meiner Synthese aus Ortho-amidodiphenyl die Diphenylbindung bereits vorhanden und wird die Ringschliessung zum Carbazol durch Stickstoffbindung bewirkt¹⁾.



Die schon erwähnte Goske'sche Synthese steht in naher Beziehung zu der von Graebe, da auch hier, nach der Elimination des Schwefelatomes — der Uebergang in ein Diphenylderivat stattfindet



1) Wahrscheinlich ist der von Luddens vor zehn Jahren bei der Chlorbestimmung des Chlorisoamidodiphenyls erhaltene, bei 238^o schmelzende, beständige Körper nichts anderes als Carbazol. Ann. 209, 349.

Zweifellos werden sich aus Abkömmlingen des Orthoamido-diphenyls, (z. B. Diphenylin) auf analoge Weise Derivate des Carbazols synthetisch darstellen lassen; mit darauf hinzielenden Versuchen bin ich beschäftigt.

Vorstehende Versuche wurden im Laufe des Wintersemesters 1888/89 ausgeführt, erlitten durch äussere Umstände eine Unterbrechung und konnten erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1889-1891

Band/Volume: [23](#)

Autor(en)/Author(s): Blank Albert

Artikel/Article: [Ueber Carbazol. \(Vorgetragen in der Sitzung am 10. November 1890\) 29-32](#)

