JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

202. Band.

Ueber Phenylnaphtylcarbazol; von C. Graebe und W. Knecht.

Zu Anfang des Jahres 1879 berichteten wir *) über einen stickstoffhaltigen Körper, den H. Brunck unter den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers aufgefunden hat. Auf Grund unserer ersten Resultate bezeichneten wir ihn als ein neues Carbazol $C_{16}H_{11}N$. Wir sprachen schon damals die Vermuthung aus, daß dasselbe sich von einem der beiden isomeren Phenylnaphtaline in derselben Weise herleite, wie das Carbazol vom Diphenyl. Synthetische Versuche haben die Richtigkeit dieser Ansicht bestätigt. Der neue Körper läßt sich aus dem β -Phenylnaphtylamin genau unter denselben Bedingungen erhalten, bei denen Diphenylamin in Carbazol übergeht. Er hat daher die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution :

Es können nun theoretisch verschiedene isomere Imidophenylnaphtaline existiren, denen allen obige Formel zukommt, je nachdem dieselben sich von dem α - oder β -Phenylnaphtalin und von dem α - oder β -Naphtylamin herleiten. Auch im

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, 341.

Benzol kommt die relative Stellung des Stickstoffs zur Binde-
stelle der Kohlenstoffatome noch in Betracht. Ob diese Ver-
bindungen alle ein dem Carbazol analoges Verhalten zeigen
werden, ist noch zu entscheiden.

Für das aus dem Theer stammende Imidophenylnaphtalin
schlagen wir den Namen Phenylnaphtylcarbazol vor, um die
Analogie mit dem Carbazol des Diphenyls hervorzuheben.
Für das Phenylnaphtylcarbazol fehlen bisher die Beweise, um
mit Bestimmtheit zu entscheiden, von welchem der beiden
isomeren Phenylnaphtaline es sich herleitet. Nur die Stellung
des Stickstoffs im Naphtalin ist durch die Synthese sicher er-
mittelt. Auf Grund einiger Thatsachen und theoretischer Be-
trachtungen läßt sich jedoch eine Anschauung darüber ge-
winnen, welche von den verschiedenen aufgelösten Formeln
die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die Ansicht
theilen wir am Schlufs unserer Arbeit mit.

Die Möglichkeit, das neue Carbazol untersuchen zu
können, verdanken wir Herrn Brunck, der uns dasselbe in
genügender Menge zur Verfügung stellte. Auch erhielten wir
von ihm Mittheilung über Beobachtungen, die wir unten an-
führen werden und die er zum Theil in Gemeinschaft mit
Herrn Vischer gesammelt hat. Beiden Herren sagen wir
unsern besten Dank für Förderung unserer Untersuchung.

Gewinnung des Phenylnaphtylcarbazols.

Nach Brunck's Beobachtung erhält man beim Sublimiren
der Destillationsrückstände des Rohanthracens grünlichgelb
gefärbte Blättchen eines stickstoffhaltigen Körpers. Im Roh-
anthracen sind etwa 2 bis 3 pC. desselben enthalten. Ver-
muthlich kommt er aber in noch gröfserer Menge in dem
sogenannten Pech vor, welches in den Theerdestillationen
nach dem Abdestilliren des Anthracens zurückbleibt.

Zur Reinigung der durch Sublimation erhaltenen Masse

haben Brunck und Vischer dieselbe zweimal mit siedendem Eisessig ausgezogen, den Rückstand aus Anilin krystallisirt und sublimirt. Der so erhaltene Körper diene zu der ersten analytischen Untersuchung. Wir haben bei der Trennung des neuen Carbazols von den Beimengungen den Eisessig durch Benzin ersetzt und gleichfalls zweimal ausgekocht, wobei wir jedesmal etwa die 10 bis 12fache Menge eines über 100° siedenden Theeröls anwendeten. Der sich nicht lösende Theil wurde aus siedendem Anilin krystallisirt und die sich ausscheidenden Krystalle mit Alkohol ausgewaschen. Die Analyse wie die Darstellung der Präparate zeigten, dafs der so erhaltene, bei 330° schmelzende Körper als rein betrachtet werden kann.

Die leichter löslichen Begleiter des Phenylnaphtylcarbazols haben wir nicht näher untersucht und bisher nur die Gegenwart von Anthracen constatirt.

Die *Analysen* des neuen Carbazols gaben Zahlen, die der Formel $C_{16}H_{11}N$ entsprechen :

1. 0,2256 g gelb gefärbte Substanz gaben 0,7380 CO_2 und 0,1140 H_2O .
2. 0,1995 g gelb gefärbte Substanz gaben 0,6510 CO_2 und 0,0948 H_2O .
3. 0,3668 g gelb gefärbte Substanz gaben 21,5 ccm N bei 17° und 715,8 mm Barometerstand.
4. 0,1934 g über Aetzkalk destillirtes weisses Phenylnaphtylcarbazol gaben 0,6449 CO_2 und 0,1000 H_2O

Berechnet		Gefunden			
		1.	2.	3	4.
C	88,64	88,61	88,90	—	88,65
H	5,07	5,61	5,25	—	5,59
N	6,29	—	—	6,40	—

Eine mit Wood'scher Legirung nach V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab ein mit obiger Formel übereinstimmendes Resultat. Es wurde zur Erzeugung einer

hinreichend hohen Temperatur siedender Fünffach-Schwefelphosphor benutzt.

Angewandte Substanz	0,0432 g
Angewandte Legirung	288 "
Rest an Legirung	105,7 "
Barometerstand	723 mm
Wirksame Säule	37 "
Zimmertemperatur	18°.
Berechnet	Gefunden
Dichte 7,53	7,42.

Eigenschaften des Phenylnaphtylcarbazols.

Die durch Krystallisation oder Sublimation gereinigte Verbindung besitzt immer eine grünlichgelbe oder goldgelbe Farbe. Wir hielten diese Färbung anfangs für eine charakteristische Eigenschaft des Phenylnaphtylcarbazols. Bei dem weiteren Studium desselben fanden wir aber, daß demselben das färbende Princip in ähnlicher Weise energisch anhaftet, wie es bei dem Chrysen der Fall ist. Auf verschiedene Weise läßt sich die gelbe Färbung zerstören. Schmilzt man das Phenylnaphtylcarbazol einige Zeit mit Aetzkali zusammen und behandelt dann die Schmelze mit heißem Wasser, um das Alkali zu entfernen, so erhält man einen farblosen Rückstand, der beim Krystallisiren aus Anilin farblose Blättchen liefert, welche noch alle anderen Eigenschaften des ursprünglichen Körpers zeigen und auch dieselbe Zusammensetzung besitzen. Das Phenylnaphtylcarbazol liefs sich ferner von der färbenden Beimengung durch Ueberführen in das Acetylderivat befreien. Letzteres durch Krystallisation gereinigt liefert beim Zerlegen durch ein Alkali das neue Carbazol vollkommen farblos. Auch wenn man den gelben Körper mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt, so wird durch Wasser der Theil des Phenylnaphtylcarbazols, welcher unangegriffen geblieben ist, in ungefärbtem Zustand ausgefällt.

Endlich läßt sich dasselbe auch durch Sonnenlicht bleichen. Eine gesättigte Lösung der gelben Substanz in siedendem Toluol wurde einen Tag lang dem directen Licht der Sonne ausgesetzt und dabei die Lösung heiß erhalten. Beim Erkalten schieden sich dann farblose Krystalle aus.

Das Phenylnaphtylcarbazol sublimirt leicht in Blättchen. Bei 330° schmilzt es und siedet höher als Schwefel. Bei einem Versuch den Siedepunkt zu bestimmen, den Herr Crafts so freundlich war anzustellen, stieg das Thermometer bis ungefähr 450°. Eine genaue Beobachtung war bei dem hohen Schmelzpunkt, der leicht Ursache ist, daß das Destillationsgefäß sich verstopft, schwierig. Daß der Siedepunkt mindestens bei 440° liegt, ergibt sich auch aus dem des β -Phenylnaphtylamins. Nach einer Bestimmung, die gleichfalls Herr Professor Crafts die Freundlichkeit hatte auszuführen, siedet letzteres bei 395 bis 395,5°. Wenn man dieselbe Siedepunktsdifferenz zwischen dem Phenylnaphtylcarbazol und der um zwei Atome Wasserstoff reicheren Verbindung, aus der es entsteht, annimmt, wie zwischen Carbazol und Diphenylamin, also 44 bis 45°, so ergibt sich obiger Werth. Das Phenylnaphtylcarbazol siedet also höher als Chrysen, dessen Siedepunkt nach Crafts bei 436° liegt.

Durch Krystallisation aus Lösungsmitteln erhält man das Phenylnaphtylcarbazol in Blättchen. Es löst sich so gut wie nicht in kaltem Alkohol und Benzol. Auch beim Erwärmen wird es von diesen beiden Körpern nur in geringem Maße gelöst. Nach den Bestimmungen von G. v. Bechi*) lösen 100 Th. Alkohol beim Siedepunkt 0,25 Th. und 100 Th. Toluol bei 100° 0,4 bis 0,5. Eisessig löst das Phenylnaphtylcarbazol gleichfalls sehr wenig. In siedendem Anilin ist es dagegen ziemlich reichlich löslich, in kaltem Anilin wenig.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 1876.

Die Lösungen des farblosen Phenylnaphtylcarbazols haben eine intensiv blaue Fluorescenz, welche bei dem gelblich gefärbten Körper in eine grüne übergeht.

Kalte chemisch reine Schwefelsäure löst das Phenylnaphtylcarbazol mit gelber Farbe; die geringsten Mengen salpetriger Säure oder von Salpetersäure genügen, um die Lösung dunkel bräunlichgrün zu färben.

Mit Säuren verbindet sich das neue Carbazol nicht, besitzt also keine basischen Eigenschaften. Mit Pikrinsäure bildet es eine unbeständige Verbindung. Bei Gegenwart von Pikrinsäure löst es sich reichlich mit rothbrauner Farbe in Alkohol. Beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung erhält man das Phenylnaphtylcarbazol aber wieder unverbunden.

Gegen Kalihydrat zeigt das Phenylnaphtylcarbazol das charakteristische Verhalten des Carbazols (siehe die folgende Abhandlung). Wässriges oder alkoholisches Kalihydrat haben keine Einwirkung. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen bildet es eine nicht flüchtige Verbindung, welche durch Wasser wieder zerlegt wird. Beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali wird, wie oben erwähnt, die gelbfärbende Beimengung zerstört.

Essigsäureanhydrid bildet ein Monoacetylderivat, salpetrige Säure eine Nitrosoverbindung. Jodwasserstoffsäure und Phosphor verwandeln das Phenylnaphtylcarbazol in eine wasserstoffreichere Base.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das neue Carbazol bei 100° in eine Sulfosäure verwandelt. Bei diesem Erwärmen geht die gelbe Farbe der Lösung in eine intensiv bräunliche über und bei hinreichend langem Erhitzen wird durch Wasser kein Phenylnaphtylcarbazol mehr gefällt.

Concentrirte Salpetersäure bildet Nitroderivate, welche wie die des Carbazols sich mit Kalihydrat verbinden. Wir haben sie nicht näher untersucht.

Chlorgas wird von Phenylnaphtylcarbazol energisch absorbiert. Es entweichen Ströme von Salzsäuregas und es bildet sich eine dunkelbraune, harzige Masse. Leitet man Chlor in Eisessig, in dem das Phenylnaphtylcarbazol suspendirt ist, so bilden sich Substitutionsproducte, welche sich leichter reinigen lassen und deren Untersuchung später abgeschlossen werden soll.

Nach dem Verhalten unterliegt es keinem Zweifel, daß die Verbindung $C_{16}H_{11}N$ als ein dem Carbazol analog zusammengesetzter Körper anzusehen ist.

In Bezug auf das Verhalten gegen *Oxydationsmittel* zeigt sich aber insofern eine Verschiedenheit, als das Phenylnaphtylcarbazol in Chinon verwandelt wird, während aus dem gewöhnlichen Carbazol bisher keine charakteristischen Oxydationsproducte zu erhalten waren. Doch erklärt sich diese Verschiedenheit vollkommen durch das Vorhandensein eines Naphtalinkerns an Stelle eines Benzolkerns.

Ein Theil Phenylnaphtylcarbazol wurde mit ungefähr 5 Th. Essigsäureanhydrid während 6 bis 8 Stunden auf 230 bis 240° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hatte sich aus der dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit ein fester Körper ausgeschieden. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser digerirt und das unlösliche Product aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle krystallisirt. Aus der heißen alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten flache farblose Prismen aus, welche bei 121° schmelzen. Sie sind leicht in heißem Alkohol, weniger in kaltem löslich; sie lösen sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und nicht in Wasser. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz. Schwefelsäure löst sie mit hellgrünlicher Farbe.

Die Analyse entspricht obiger Formel :

0,1861 g gaben 0,5674 CO₂ und 0,0825 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	83,29	83,15
H	5,02	5,09.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Natronlauge, selbst mit sehr verdünnter, so wird die Acetylverbindung schon in der Kälte zerlegt. Das Phenylnaphtylcarbazol scheidet sich in Form weißer Flocken aus.

Nitrosoverbindung, C₁₆H₁₀N(NO).

In derselben Weise wie das Carbazol läßt sich das Phenylnaphtylcarbazol in ein Nitrosoderivat umwandeln. Von den beiden von Zeidler *) für Nitrosocarbazol angegebenen Methoden haben wir die zweite benutzt. 2 g Phenylnaphtylcarbazol wurden mit 60 g Aether und 60 g Essigsäure (50 pC.) übergossen und nach und nach 6 bis 8 g Kaliumnitrit eingetragen, das Gemenge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler an einem mäßig warmen Ort sich selbst überlassen. Nach vier Tagen hatte sich alles Carbazol gelöst. Es wurden noch 20 g Eisessig und 2 g Kaliumnitrit zugegeben und die Flüssigkeiten einen Tag sich selbst überlassen, darauf die überstehende ätherische Lösung abgehoben und verdampft. Es schieden sich lange, röthlich gefärbte, prismatische Krystalle aus, die nochmals aus Aether krystallisirt wurden.

Die Nitrosoverbindung des Phenylnaphtylcarbazols schmilzt bei 240°, löst sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich in heifsem Alkohol und nicht in Wasser. Wie das Nitrosocarbazol liefert sie eine Reihe charakteristischer Farbenreactionen.

Versetzt man die alkoholische Lösung derselben mit Aetzkali, so tritt eine rothviolette Färbung auf, die beim Er-

*) Diese Annalen 181, 305.

wärmen dunkler wird. Natriumamalgam bringt in der alkoholischen Lösung erst eine gelbe Färbung hervor und dann tritt Ausscheidung des Phenylnaphtylcarbazols ein. In Schwefelsäure löst sich die Nitrosoverbindung mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in eine dunkelbraune übergeht. Mit Salzsäure zeigt dagegen die alkoholische Lösung der neuen Nitrosoverbindung auch beim Erwärmen keine Färbung, wie es beim Nitroso-carbazol der Fall ist.

0,2133 g gaben 0,6104 CO_2 und 0,0898 H_2O .

0,2175 „ „ 22 ccm N bei 15,5° und 718 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	78,04	78,08
H	4,06	4,19
N	11,38	11,54.

Phenylnaphtylcarbazolin, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor wird das Phenylnaphtylcarbazol in eine Base verwandelt. Verschiedene Versuche zeigten, dass man bei der Darstellung bis auf 200° erhitzen muss, aber 220° nicht übersteigen darf, um die Verbindung zu erhalten. Die Ausbeute war aber nie so gut, wie bei der Darstellung des Carbazolins aus Carbazol.

4 g Phenylnaphtylcarbazol wurden mit $\frac{3}{4}$ g amorphem Phosphor und 6 bis 7 g Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) 5 bis 6 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck von gebildetem Phosphorwasserstoff. Die Röhre enthielt neben der sauren Flüssigkeit eine harzige Masse. Dieselbe wurde kalt in einem Mörser zerrieben und wiederholt mit lauwarmem Wasser ausgezogen. Bei Anwendung von kochendem Wasser wird das Product pechartig und ist schwerer auszuziehen. Die wässrige Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedene Base in Alkohol gelöst. Sie lässt sich außerordentlich schwer krystallisiren. Beim Ver-

dampfen der alkoholischen Lösungen erhält man schliesslich einen dicken Syrup, aus dem sich erst nach mehrtägigem Stehen Nadeln ausscheiden.

Die Elementaranalyse zeigt, dass Phenyl-naphtylcarbazol bei der Reduction sich nur mit vier Atomen Wasserstoff verbindet, während das Carbazol sechs aufnimmt.

1. 0,2020 g gaben 0,6405 CO_2 und 0,1282 H_2O .

2. 0,2242 „ „ 0,1421 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}$	Gefunden	
		1.	2.
C	86,84	86,47	—
H	6,79	7,03	7,04.

Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und wenig in Wasser. Sie löst sich leicht in Salzsäure, bildet aber ein Salz, das sich beim Kochen der Lösung schon zersetzt und nicht rein erhalten werden konnte. Platinchlorid bringt einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher gleichfalls unbeständig ist und beim Erwärmen sich roth und dann braun färbte. Eisenchlorid färbt die kalte Lösung gelblich und erzeugt nach und nach einen gelblich-weißen Niederschlag; beim Erwärmen nimmt die Fällung eine schmutzige Farbe an.

Bei der Oxydation der Base mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat bildete sich Phtalsäure, welche aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen wurde.

Jodwasserstoffsäures Phenyl-naphtylcarbazolin, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$, HJ. Aus dem Röhreninhalt, der bei der Reduction des Phenyl-naphtylcarbazols erhalten wurde, konnten wir direct das jodwasserstoffsäure Salz nicht darstellen. Beim Eindampfen schieden sich immer, in Folge von Zersetzung, harzige Körper aus. Dagegen liefs sich das Salz aus der krystallisirten Base erhalten. Dieselbe wurde in so viel verdünnter, vollkommen farbloser Jodwasserstoffsäure bei Siedehitze gelöst,

dafs sich eine möglichst concentrirte Lösung bildete. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten lange, farblose, nadelförmige Krystalle aus. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether.

0,8694 g gaben 0,247 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{18}N$, HJ	
J	86,38	36,16.

Oxydation des Phenylnaphtylcarbazols.

Die Oxydation des neuen Carbazols liefert eine Reihe charakteristischer Producte. Durch Aufnahme von Sauerstoff bildet sich eine Verbindung, welche als das Chinon des Phenylnaphtylcarbazols :

anzusehen ist.

Gleichzeitig bildet sich ein zweiter chinonartiger, aber stickstofffreier Körper, dessen Analyse zur Formel $C_{16}H_8O_2$ führt. Nach der Zusammensetzung und dem Verhalten kann man wohl nur annehmen, dafs neben dem Eintritt der beiden für das Chinon charakteristischen Sauerstoffatome die Imidogruppe des Carbazols durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird. Das stickstofffreie Chinon wäre darnach ein Derivat eines

Phenylennaphtylenoxyds, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{array} > O$. Wie unten angegeben,

geht es in der That in eine Verbindung von dieser Zusammensetzung beim Erhitzen mit Zinkstaub über.

In Bezug auf die beiden Chinone wäre nun zuerst die Frage zu lösen, ob die Sauerstoffatome in den Benzolkern oder in den Naphtalinkern eintreten. Da nun Carbazol unter gleichen Umständen kein Chinon liefert und da Naphtalin im Allgemeinen leichter Chinone bildet als Benzol, so ist es uns sehr wahrscheinlich, dafs den beiden Oxydations-

producten des Phenylnaphtylcarbazols folgende Formeln zukommen :

Außer diesen beiden Chinonen haben wir noch regelmäfsig das Auftreten von Phtalsäure bei der Oxydation des Phenylnaphtylcarbazols beobachtet.

Wir haben dieses durch Erwärmen mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure in ähnlicher Weise oxydirt, wie man beim Anthracen im Grofsen *) verfährt.

Folgende Verhältnisse haben wir dabei eingehalten, ohne aber die Darstellungsmethode genauer studirt zu haben. 1 Th. Phenylnaphtylcarbazol wurde in 8 bis 10 Th. concentrirte Schwefelsäure in der Kälte eingetragen und durch Zerreiben so vollständig wie möglich in derselben gelöst. Dann wurden etwa 125 Theile Wasser zugefügt. Das Phenylnaphtylcarbazol schied sich fein vertheilt und leicht angreifbar aus. Mit der so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure wurde es in einer Schale auf 60 bis 70° erwärmt und zu der Flüssigkeit 4 bis 5 Theile Kaliumdichromat, welche in der nöthigen Menge heifsem Wasser gelöst waren, zugegeben. Je nach der Menge der angewandten Substanzen kann man die Lösung des doppelt-chromsauren Kali's auf einmal eintragen, oder man mufs sie portionenweise zufügen, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Nachdem das Oxydationsmittel vollständig zugegeben ist, erwärmt man noch während einer Stunde bis zum Kochen. Das Carbazol verwandelt sich in eine gelbbraune Masse, welche durch Filtration von der durch Chrom-

*) Graebe und Liebermann, *Moniteur scientifique* 1879, 421.

oxyd grün gefärbten Lösung getrennt wurde. Dieselbe besteht neben etwas unverändertem Carbazol wesentlich aus einem Gemenge der beiden Chinone und wird zur Trennung derselben mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt. Das stickstoffhaltige Chinon bleibt ungelöst, das stickstofffreie löst sich auf. Aus dem so erhaltenen Rückstand wurde das erstere durch Sublimation gewonnen. Hierzu eignet sich zweckmäfsig ein ziemlich grofser Porcellantiegel, der direct mit einer kleinen Flamme erhitzt wird.

Aus dem Filtrat scheidet man das Chinon $C_{16}H_8O_2$ am besten durch Einleiten von Kohlensäure aus. Es wird dann direct reiner erhalten, als wenn man es mit Salzsäure fällt.

Letzteres scheint sich am reichlichsten zu bilden, wenn die Reaction sehr energisch verläuft und man direct eine noch gröfsere Menge chromsaures Kali als oben angegeben einträgt.

Aus den chromhaltigen Laugen konnten wir in den meisten Fällen mit Aether noch Phtalsäure ausziehen, welche mit Hülfe der charakteristischen Eigenschaften sicher erkannt wurde.

Chinon des Phenylnaphtylcarbazols, $C_{16}H_8(O_2)N$.

Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle des stickstoffhaltigen Chinons wurden aus Eisessig umkrystallisirt, wobei zuweilen geringe Mengen unveränderten Phenylnaphtylcarbazols ungelöst blieben.

Das Chinon schmilzt bei 307° und sublimirt in röthlichen oder gelbrothen Nadeln, die in ihrem äufseren Ansehen Aehnlichkeit mit sublimirtem Alizarin haben. Durch Krystallisation erhält man es in gelbrothen spiefsigen Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in heifsem Eisessig, in Essigäther und Benzol, wenig in Alkohol und nicht in Schwefelkohlenstoff. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon mit prachtvoll roth-violetter Farbe. Wasser fällt es wieder aus dieser Lö-

sung. In kohlensauen Alkalien löst es sich nicht, dagegen geht es beim Erwärmen mit verdünnten ätzenden Alkalien in Lösung und es entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus der Salzsäure das Chinon wieder fällt. Dasselbe zeigt dann in Folge der feinen Vertheilung eine gelbe Farbe. Die Fähigkeit des Carbazols, eine Kaliumverbindung zu bilden, tritt also nach Aufnahme von Sauerstoff stärker ausgeprägt hervor.

Die Zusammensetzung des Chinons entspricht der Formel $C_{16}H_8O_2N$.

0,2084 g gaben 0,5938 CO_2 und 0,0721 H_2O .

0,1443 g " 0,4132 " " 0,0487 "

0,2175 g " 11,4 ccm N bei 731 mm Barometerstand und 17° C.

	Berechnet	Gefunden	
C	77,73	77,71	78,10
H	3,64	3,84	3,74
N	5,67	5,84	—

Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Chinon schon in kurzer Zeit vollständig oxydirt. Aus der Lösung wurde reichlich Phtalsäure erhalten.

Die alkalischen Lösungen des Chinons werden beim Erwärmen mit Zinkstaub zuerst bräunlich, dann gelb. Der Sauerstoff der Luft bewirkt die umgekehrte Verwandlung der Farbe. Es zeigt also das Chinon die für die Chinone charakteristische Umwandlung bei Gegenwart von Zinkstaub und Alkali. Durch Glühen mit Zinkstaub wird der sauerstoffhaltige Körper in Phenylnaphtylcarbazol zurückverwandelt.

Aus diesem Gesamtverhalten ergibt sich daher die Auffassung als Chinon für das stickstoffhaltige Oxydationsproduct als die naturgemäße.

Chinon eines Phenylennaphtylenoxyds, $C_{16}H_8O_2 \cdot O$.

Das bei der Oxydation erhaltene, in kohlensauen Alkalien lösliche Product wurde mit Salzsäure oder besser mit Kohlensäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt,

bildet es rothgelbe Prismen. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch und konnte wegen Zersetzung nicht beobachtet werden, auch konnte es nicht gut sublimirt werden. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Sowohl in Alkalien wie in kohlensauren Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe. Kohlensäure fällt unter Bildung von doppelt-kohlensauren Salzen das Chinon in Form röthlich-gelber Flocken wieder aus.

Mit Kalium erhitzt ergab es sich als vollständig frei an Stickstoff.

0,1877 g gaben 0,5330 CO₂ und 0,0600 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	77,42	77,44
H	8,23	8,52.

Dafs die so erhaltene Verbindung C₁₆H₈O₃ als ein Derivat eines Phenylennaphtylenoxyds aufzufassen ist, geht aus dem Verhalten gegen Zinkstaub hervor. Erhitzt man es mit demselben in einer Verbrennungsröhre, wie beim Verwandeln von Anthrachinon in Anthracen, so setzen sich in dem vorderen kalt gehaltenen Theil der Röhre gelb gefärbte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt etwa bei 300° liegt. Aus Benzol krystallisirt lieferten dieselben bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C₁₆H₁₀O entsprechen.

0,1545 g gaben 0,4990 CO₂ und 0,0648 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	88,06	88,09
H	4,58	4,66.

Das Atom Sauerstoff, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub unangegriffen bleibt, mufs einer ätherartigen Verbindung entsprechen, da nur diese unter den genannten Umständen der Reduction widerstehen. Die Auffassung als Phenylennaphtylenoxyd :

dürfte wohl die einzig mögliche sein und ist die Verbindung dem

Diphenylenoxyd $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O}$ an die Seite zu stellen. Wir haben

versucht, sie synthetisch durch gleichzeitiges Erhitzen von β -Naphtol und Phenol mit Bleioxyd darzustellen. Wir haben aber bisher nur das Auftreten sauerstoffreicherer Verbindungen hierbei beobachtet, die genauer untersucht werden sollen.

Eine mit der obigen Verbindung isomere haben wir aber beim Erhitzen von α -Naphtol und Phenol mit Bleioxyd erhalten. Dieselbe unterscheidet sich von der vorhergehenden durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt (150°). Wir werden dieselbe später zusammen mit den aus dem β -Naphtol entstehenden Producten und der isomeren Verbindung aus Phenyl-naphtylcarbazol beschreiben.

Synthese des Phenylnaphtylcarbazols.

Wie schon erwähnt hatten wir zuerst versucht, das neue Carbazol synthetisch mit Hülfe von α -Phenylnaphtylamin darzustellen. Beim Durchleiten des letzteren durch glühende Röhren treten verschiedene Substanzen auf, unter anderem ein bei etwa 165° schmelzender Körper, der noch genauer untersucht werden soll. Das Phenylnaphtylcarbazol war unter den Reactionsproducten nicht aufzufinden. Wir wiederholten daher später die synthetischen Versuche mit β -Phenylnaphtylamin. Dasselbe wurde durch eine stark erhitzte Verbrennungsröhre geleitet. In der Vorlage sammelte sich ein Gemenge an, welches fast vollständig zu einer Krystallmasse erstarrte. Außerdem gab sich durch den Geruch und die Reactionen das Auftreten von Ammoniak, Blausäure und Cyanverbindungen zu erkennen. Das zum größten Theil feste Reactionsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche Anilin und Naphtylamin auflöste. Die ungelöst gebliebene Substanz wurde

mit siedendem Benzol wiederholt so lange ausgezogen, als etwas in Lösung ging, das Benzol abdestillirt und sodann der Rückstand einigemal mit siedendem Alkohol behandelt und mit Aether gewaschen, um unverändertes β -Phenylnaphtylamin zu entfernen.

Der hierbei sich nicht lösende Antheil wurde der Sublimation unterworfen und schwach gelblich gefärbte Blättchen erhalten, die bei 330° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem Phenylnaphtylcarbazol aus dem Theer übereinstimmten.

0,1337 g gaben 0,4360 CO_2 und 0,0639 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$	Gefunden
C	88,65	88,90
H	5,09	5,31.

Die Gegenwart von Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Zur weiteren Identificirung wurde das synthetische Carbazol in die charakteristische Acetylverbindung übergeführt. Mit Essigsäureanhydrid auf 240° erhitzt wurden nach dem Behandeln mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle farblose Blättchen erhalten, welche bei 120 bis 121° schmolzen und dieselbe Krystallform und Löslichkeit zeigten, wie die oben beschriebene Acetylverbindung.

Es geht also das β -Phenylnaphtylcarbazol durch Diphenylbildung innerhalb des Moleculs in dasselbe Carbazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$, über, welches im Steinkohlentheer vorkommt.

Der bei der Reaction nach folgender Gleichung :

sich abspaltende Wasserstoff tritt aber nur zum geringsten Theil in freiem Zustand auf. Wie bei den Synthesen von Carbazol und von Phenanthren bewirkt er das Zerfallen eines anderen Theils der angewandten Substanz. Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen und von Anilin und Naphtylamin sind

Folgen dieser secundären Reaction und entsprechen genau den bei der Synthese des Carbazols beobachteten Vorgängen.

Constitution des Phenylnaphtylcarbazols.

Bei Besprechung der aus dem Phenylnaphtylcarbazol entstehenden Chinone haben wir es als sehr wahrscheinlich hingestellt, daß die Sauerstoffatome in den Naphtalinkern und nicht ins Benzol eintreten. Obgleich wir diese Ansicht keineswegs als bewiesen hinstellen wollen, so scheint sie uns doch hinreichend wahrscheinlich, um die sich daraus ergebenden Consequenzen zu entwickeln.

Das oben erwähnte stickstoffhaltige Chinon liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Es spricht dieß dafür, daß die Chinonsauerstoffatome in demselben Theil des Naphtalins enthalten sind, wie das Stickstoffatom und die Bindestelle zwischen Benzol und Naphtalin, so daß in dem zweiten Benzolring des Naphtalins kein Wasserstoffatom durch ein anderes Element ersetzt ist. Um dieß auszudrücken, würde sich die Formel des Chinons in folgender Weise schreiben lassen :

Da nun das Chinon unzersetzt flüchtig ist, so entspricht es mit größter Wahrscheinlichkeit dem α -Naphtochinon, dem die Stellung 1,4 *) zukommt. Für die Bindestelle des Benzols und Naphtalins bleibt also nur eine der β -Stellungen übrig. Die andere β -Stellung entspricht, wie die Synthese beweist, dem Stickstoff.

Um nun die Formel des Phenylnaphtylcarbazols ganz auflösen zu können, bleibt noch zu entscheiden, welches die relative Stellung des Stickstoffs zur Bindestelle der Kohlen-

*) Vergleiche Reverdin und Nölting, über die Constitution des Naphtalins. Gönf 1880.

stoffatome im Benzolkern ist. Wenn auch nicht allgemein bewiesen, so doch sehr wahrscheinlich ist unserer Ansicht nach die Vermuthung von Anschütz und Japp*), daß alle die durch pyrogene Reaction entstehenden Diphenylderivate der Orthoreihe angehören. Schließt man sich dieser Ansicht an, so ergeben sich für das Phenylnaphtylcarbazol und dessen Chinon folgende aufgelöste Formeln :

Wir sind uns vollkommen bewußt, daß diese Formeln noch nicht als bewiesen gelten können. Doch scheinen sie uns hinreichend wahrscheinlich, um sie weiteren Versuchen als Richtschnur zu Grunde zu legen.

Ueber Carbazol;

von C. Graebe.

Durch die vorhergehende Abhandlung veranlaßt theile ich im Folgenden einige Beobachtungen über Carbazol als Ergänzung zu der Abhandlung von Glaser und mir über diese Verbindung mit. Dieselben betreffen zuerst das eigenthümliche Verhalten des Carbazols zu Kalihydrat, wodurch die

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 214.