

ÜBER DIE SYNTHESE VON ALKOXY- UND OXY-CARBAZOLE.

Von Toshio HOSHINO und Kiyoshi TAKIURA.

Eingegangen am 4. November 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

3-Oxy-carbazol wird in gewöhnlicher Weise⁽¹⁾ aus 3-Amino-carbazol erhalten, aber nur in sehr schlechter Ausbeute, während die bekannte Darstellungsmethode von 2-Oxy-carbazol⁽²⁾ sehr kompliziert ist. Daher versuchten wir die Darstellung der genannten Substanzen nach dem Verfahren von W. Borsche⁽³⁾ durchzuführen.

Borsche stellte Carbazol aus Tetrahydrocarbazol, das aus Cyclohexanon-phenylhydrazon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, durch Dehydrierung mit Bleioxyd in der Hitze dar. Diese Dehydrierungsmethode fanden wir aber besonders beim Alkoxyderivat nicht sehr geeignet. Daher versuchten wir die Dehydrierung nach dem Verfahren von Akabori und Saito⁽⁴⁾ und zwar mittels Pd-Schwarz zusammen mit ungesättigter Verbindung als Wasserstoff-akzeptor, und erhielten gute Resultate. So stellten wir das 3- bzw. 2-Äthoxy-carbazol aus 6- bzw. 7-Äthoxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol dar.

Aus 3- bzw. 2-Äthoxy-carbazol erhielten wir das 3- bzw. 2-Oxycarbazol nach dem Verfahren von Klemenc⁽⁵⁾ und zwar durch Erhitzen mit Anilin-chlorhydrat in guter Ausbeute.

Wenn man rein aber nicht so viel oben genannten Verbindungen haben will, so empfehlen wir diese Darstellungsmethode.

Der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften (Nippon-Gakujutu-Sinko-Kwai) danken wir ergebenst für die finanzielle Unterstützung bei dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Die Synthese von Carbazol. *Cyclohexanon-phenylhydrazon.* Eine Mischung äquivalenter Mengen Cyclohexanon mit Phenylhydrazin erstarrt nach anfänglicher Selbsterwärmung sehr bald zu einem schneeweißen Krystallkuchen von Phenylhydrazon. Aus

(1) Ruff u. v. Stein, *Ber.*, **34** (1901), 1683.

(2) Kehrman u. Zweifel, *Helv. Chim. Acta*, **11** (1923), 1213; D.R.P. 522960.

(3) Borsche, *Ann.*, **359** (1908), 52.

(4) Akabori u. Saito, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **6** (1930), 236.

(5) Klemenc, *Ber.*, **49** (1916), 1371.

50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 81–82° (Angabe von Baeyer⁽⁶⁾ 74–75°). Die Ausbeute 95-Proz. der Theorie.

Tetrahydrocarbazol. 1.7 g. Phenylhydrazon wurden mit 20 c.c. 10-proz. Schwefelsäure vermischt, wobei unter Selbsterwärmung alles in Lösung ging. Beim Stehenlassen schieden sich allmählich farblose Tafeln aus, die aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 1.6 g. (93-Proz. der Theorie). Schmp. 116–117° (Borsche 116°; Perkin und Plant⁽⁷⁾ 119°).

Borsche erhitzte bei dieser Reaktion; Perkin und Plant verwandten Essigsäure statt Schwefelsäure und erhitzten auch.

Dehydrierung von Tetrahydrocarbazol (Carbazol). 0.3 g. Tetrahydrocarbazol wurden mit 0.7 g. Zimtsäure und 0.05 g. Pd-Schwarz (nach Tausz u. v. Putnosky⁽⁸⁾) gut vermischt in einem Reagenzrohr auf 150–200° einige Minuten lang erhitzt, wobei die anfangs grünliche Schmelze rot und klar wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Alkohol gekocht und heiss filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich farblose Blättchen aus, die abfiltriert und mit verdünnten Alkohol, Alkali und schliesslich Wasser nachgewaschen wurden. Das Produkt schmolz bei 240°. Ausbeute 0.25 g. (89-Proz. der Theorie).

Akabori und Saito benutzten als Wasserstoffakzeptor Safrol statt Zimtsäure bei dieser Reaktion, aber wir fanden die letztere Substanz viel geeigneter als die erste.

Die Synthese von 3-Äthoxy-carbazol. *p*-Äthoxy-phenylhydrazin.⁽⁹⁾ 36 g. *p*-Phenetidin-chlorhydrat wurden mit 200 c.c. konzentrierter Salzsäure vermischt und dem Gemisch unter gutem Umrühren bei 0° eine Lösung von 20 g. Natriumnitrit in 100 c.c. Wasser zugetropft. Nach dem Ende der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch bis –10° gekühlt, unter Umrühren eine gekühlte Lösung von 120 g. Zinnchlorür in 100 c.c. konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen zugetropft und dann 2 Stunden lang unter Kühlung stehengelassen. Das entstandene salzsaure Salz des Hydrazins wurde abfiltriert, mit gesättigter Kochsalzlösung nachgewaschen, unter Äther mit Alkali zersetzt, mit Äther aufgenommen und schliesslich mit festem Kali getrocknet. Beim Einengen des Äthers schied sich die Verbindung in schönen, farblosen Blättchen aus. Schmp. 74° unter Zersetzung (Angabe von Stolz auch 74°). Ausbeute 22.4 g. (71-Proz.).

Cyclohexanon-p-äthoxy-phenylhydrazon. 17 g. *p*-Äthoxy-phenylhydrazin, in 10 c.c. Alkohol gelöst, wurden mit 12 g. Cyclohexanon vermischt, wobei unter Selbsterwärmung Reaktion eintrat und bald farblose Tafeln entstanden. Umkrystallisation aus wenig Alkohol. Schmp. 77°. Ausbeute 25.5 g. (95-Proz.). Borsche gab keinen Schmelzpunkt.

6-Äthoxy-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol. 26.5 g. des oben erhaltenen Hydrazons wurden mit 300 c.c. 10-proz. Schwefelsäure vermischt, wobei unter Selbsterwärmung alles bald in Lösung ging, aus der sich beim Abkühlen schöne farblose Nadeln ausschieden. Das Produkt schmolz bei 105–106° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol. Kocht man nach Borsche bei dieser Reaktion, so entsteht viel dunkelbraune harzige Substanz. Der Schmp. nach Borsche 87–88°.

Dehydrierung von 6-Äthoxy-tetrahydrocarbazol (3-Äthoxy-carbazol). 6-Äthoxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol wurde mit 1/10 Teil Pd-Schwarz und 2 Teil Zimtsäure vermischt und unter CO₂-Atmosphäre 5–6 Minuten lang auf 200–250° erhitzt, wobei sich das Pd-Schwarz zusammen ballte und die Schmelze rot und klar wurde. Die Schmelze wurde dann vom

(6) Baeyer, *Ann.*, **278** (1894), 105.

(7) Perkin u. Plant, *J. Chem. Soc.*, **1921**, 1831.

(8) Tausz u. v. Putnosky, *Ber.*, **52** (1919), 1573.

(9) Stolz, *Ber.*, **25** (1892), 1663.

Pd-Schwarz dekantiert und erstarrte bald. Das fest gewordene Reaktionsgemisch wurde pulverisiert, mit verdünntem Alkali gut vermischt, abgesaugt und mit warmem Wasser mehrmals nachgewaschen. Dann wurde Exsiccator getrocknet, mit Petroläther gewaschen und aus 50-proz. Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 106–107°. Ausbeute 80-Proz. der Theorie. (Gef.: N, 6.63. Ber. für $C_{14}H_{13}ON$ (211): N, 6.64%.)

3-Oxy-carbazol. 1 Mol 3-Äthoxy-carbazol wurde mit 3 Mol Anilinhydrochlorid vermischt und unter CO_2 -Atmosphäre 1/2 Stunde lang auf 220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und abfiltriert. Der Rückstand wurde in verdünntem Alkali gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht, wobei sich 3-Oxy-carbazol ausschied. Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 256–257°. Ausbeute 50–70-Proz. der Theorie. (Gef.: N, 7.54. Ber. für $C_{12}H_{11}ON$ (185): N, 7.65%.)

Die Synthese von 2-Äthoxy-carbazol. *m*-Äthoxy-phenylhydrazin wurde aus *m*-Phenetidin in gleicher Weise wie *p*-Äthoxy-phenylhydrazin dargestellt. Die Ausbeute war 83-Proz. der Theorie. Das Produkt war ölig.

7-Äthoxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol. 11.8 g. Cyclohexanon-*m*-äthoxy-phenylhydrazon, das aus 10.5 g. *m*-Äthoxy-phenylhydrazin und 11 g. Cyclohexanon erhalten worden war, wurde mit 100 c.c. 10-proz. Schwefelsäure vermischt, wobei sich unter Selbsterwärmung 7-Äthoxy-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol in farblose Nadeln mit einer Ausbeute von 10 g. ausschied. Nach Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol Schmp. 120°. (Gef.: N, 6.51. Ber. für $C_{14}H_{17}ON$ (215): N, 6.50%.)

Dehydrierung von 7-Äthoxy-tetrahydrocarbazol (2-Äthoxy-carbazol). 4.2 g. 7-Äthoxy-tetrahydrocarbazol wurde mit 12 g. Zimtsäure und 0.5 g. Pd-Schwarz vermischt, 5 Minuten lang schwach gekocht und dann wie beim 3-Äthoxy-carbazol behandelt. Nach dem Nachwaschen mit Petroläther wurde das rohe 2-Äthoxy-carbazol aus Eisessig 2-mal umkrystallisiert. Farblose Tafeln vom Schmp. 216–217°. Ausbeute 3.5 g. (Gef.: N, 6.76. Ber. für $C_{14}H_{13}ON$ (211): N, 6.64%.)

2-Oxy-carbazol. 2.1 g. 2-Äthoxy-carbazol wurden mit 3.8 g. Anilinhydrochlorid 1/2 Stunden lang im Ölbad auf 240–250° erhitzt, das Reaktionsgemisch mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt und dann abfiltriert. Der Rückstand wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, abfiltriert und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 273–274°. Ausbeute 1.3 g. Viel beständiger als 3-Oxy-carbazol. (Gef.: N, 7.53. Ber. für $C_{12}H_{11}ON$ (185): N, 7.65%.)

*Organisch-Chemische Abteilung der Technischen
Universität, Ookayama, Tokyo.*
