

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXIV. HEFT 9.

257. Otto Ruff und Victor Stein: Ueber die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol, und einige neue Carbazolderivate.

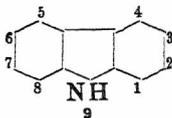
BERLIN 1901.

257. Otto Ruff und Victor Stein: Ueber die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol, und einige neue Carbazolderivate.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1901, vorgetragen i. d. Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Gelegentlich einer Untersuchung des Carbazols



haben wir das 3-Amidocarbazol in grösseren Mengen gewonnen und wurden durch die hervorragende Lichtempfindlichkeit von dessen Diazoverbindung darauf geführt, zu versuchen, es zur Erzeugung photographischer Copien zu verwerthen.

Das Diazocarbazol ist aus 3-Amidocarbazol in der üblichen Weise leicht zu erhalten und ziemlich beständig. Es liefert, mit Phenolen und Aminen gekuppelt, substantive, zum Theil sehr lichtechte Farbstoffe, die sich ihrer gedrückten, meist braunen oder violetten Nuancen halber zwar wenig zu praktischer Verwerthung in der Farbstofftechnik eignen, die aber, besonders bei Verwendung von Naphtholen, Copien photographischer Bilder mit sehr hübschen Tönen geben. Setzt man nämlich Papier, welches mit einer Lösung von Diazocarbazol oberflächlich getränkt wurde, unter einem Diapositiv der Wirkung des Lichtes aus, so wird das Diazocarbazol an den lichtdurchlässigen Stellen so zersetzt, dass es nicht mehr im Stande ist, mit Phenolen oder Aminen zu kuppeln.

An den vom Licht nicht oder weniger berührten Punkten behält es aber diese Fähigkeit, und das Bild kann, nachdem es hinreichend copirt ist, durch Einlegen in alkalische Naphthollösung in der gewünschten Nuance entwickelt und fixirt werden.

Der Gedanke, Diazoverbindungen zur Herstellung photographischer Papiere zu verwenden, ist, wie wir uns nachträglich überzeugt haben, längst nicht mehr neu und kommt in der Patentlitteratur bereits im Jahre 1889 zum Ausdruck. Nach einer Beobachtung von Adolf Feer¹⁾ reagiren nämlich diazosulfonsaure Salze [R.N:N.SO₃Na] mit Phenolalkali oder freien aromatischen Aminen unter dem Einfluss von Sonnen- oder elektrischem Licht ganz allgemein so, dass der betreffende Azofarbstoff gebildet wird. Zur Erzeugung photographischer Bilder wird also das Papier mit einer gemischten Lösung aus

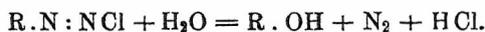
¹⁾ D. R.-P. No. 53455 Kl. 57 [1889].

diazosulfosaurem Salz und Phenolalkali, resp. einem Amin imprägnirt, im Dunkeln getrocknet und dann, vom Negativ bedeckt, dem Lichte ausgesetzt; dadurch wird an den vom Licht getroffenen Stellen ein unlöslicher Azofarbstoff gebildet; die löslichen Antheile können mit Wasser oder verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, wodurch das Bild dann fixirt wird.

Dieses Verfahren liefert, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen, negative Bilder. Wir haben dasselbe auch auf das von uns dargestellte carbazoldiazosulfonsaure Natrium angewendet und dabei ganz überraschend günstige Resultate erzielt. Die mit einer Mischung von Naphtolalkali und diazosulfosaurem Salz präparirten Papiere erreichen an Empfindlichkeit wohl die meisten direct copirenden Papiere und bleiben lange haltbar; doch bedürfen sie nach längerem Liegen einer Auffrischung durch sehr verdünnte Natronlauge.

Ein Jahr später als Feer haben sich Green, Cross und Bevan¹⁾ ein unserem ersterwähnten, ähnliches Positivverfahren patentiren lassen, welches darauf beruht, dass die Diazoverbindungen des Primulins resp. der Thioamidbasen, durch Licht derart zersetzt werden, dass sie mit Aminen oder Phenolen nicht mehr zu kuppeln vermögen.

Andresen²⁾ hat eine kritische Nachprüfung dieser Verfahren unternommen und nach eingehender Untersuchung die Diazoverbindungen der beiden Naphtylamine für den gleichen Zweck empfohlen; zugleich gelang es ihm, darzuthun, dass die Wirkung des Lichtes auf Diazoverbindungen in ihrem chemischen Effect derjenigen der Wärme entspricht und sich also durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Aber immer noch haften dem Diazotypprocess verschiedene Mängel an, die seiner allgemeineren Anwendbarkeit im Wege stehen. So zeigen die erzielbaren Bilder nur wenig gefällige Töne, und die Reinheit der Weissen lässt meist viel zu wünschen übrig; aber der Hauptfehler liegt darin, dass die gebrauchsfertigen Papiere resp. die Lösungen der lichtempfindlichen Diazoverbindungen nur ganz kurze Zeit haltbar sind und dieselben deshalb stets kurz vor der Verwendung erst bereitet werden müssen.

Die Anwendung des Diazocarbazols bedeutet nun insofern einen Fortschritt, als den mit ihm hergestellten Bildern die oben angeführten Mängel nicht zukommen, indem unter den erzielbaren Tönen einige recht gut allgemeiner Anwendung fähig sind, und auch die Weissen nahezu rein erscheinen. Zu diesen mehr zufälligen Ver-

¹⁾ D. R.-P. No. 56606 Kl. 57 [1890].

²⁾ Photograph. Correspondenz [1895].

besserungen kommt nun noch die prinzipielle, dass wir statt des reinen Diazoniumsalzes dessen sehr beständige Doppelsalze mit Metallchloriden verwendeten. Unter diesen erwies sich das Chlorzinkdoppelsalz als besonders geeignet, weil es sich, im Dunkeln aufbewahrt, monatelang unverändert erhalten lässt, in Wasser leicht löslich ist und dieselbe Lichtempfindlichkeit besitzt wie die freie Diazoverbindung. Die letztere Eigenschaft macht es auch theoretisch interessant, da sie den grundsätzlichen Unterschied zwischen Wärme- und Licht-Wirkung bei einer in demselben Sinne verlaufenden chemischen Reaction beweist. Nicht minder haltbar als das Chlorzinkdoppelsalz ist das carbazoldiazosulfonsaure Natrium

Nachdem wir in dem Diazocarbazol eine lichtempfindliche Diazoverbindung von so erheblich günstigeren Eigenschaften für den Diazotypprocess gefunden hatten, als dies bisher der Fall gewesen war, schien es uns von hohem Interesse, vergleichende Versuche über die Lichtempfindlichkeit der verschiedenartigsten Diazoverbindungen anzustellen, um die Gesetzmässigkeiten aufzufinden, die bei diesen photochemischen Processen obwalten. Zu diesem Zweck arbeiteten wir die folgende Methode ans, die bei Anwendung eines einfachen Apparates selbst ziemlich weitgehenden Anforderungen entspricht:

Aequimolekulare Lösungen der zu vergleichenden Diazoverbindungen werden im Dunkeln mit einem Pinsel nebeneinander in circa 2 Centimeter breiten Streifen auf ein Band photographischen Rohpapiers aufgetragen und nach dem Trocknen auf diesem felderweise belichtet. Man erreicht Letzteres, indem man das Band zwischen zwei an der Innenseite mit schwarzem Papier beklebte Glasplatten legt und dann allmählich in gleichen Zeitintervallen, welche sich nach der Natur der Diazoverbindungen und der jeweiligen Lichtstärke richten müssen, dazwischen hervor an das Licht zieht. Auf diese Weise werden immer neue Felder des Bandes dem Lichte ausgesetzt, während die schon vorher exponirten im Lichte verbleiben. Dadurch wird jedes Feld um einen constanten Zeitraum länger belichtet, als das unmittelbar darauf folgende. Sobald sich der Ton einiger aufeinanderfolgender Felder nicht mehr ändert, wird das Band aus den Platten herausgenommen und der Länge nach in die einzelnen Streifen zerschnitten, welche die Vergleichssubstanzen tragen, worauf ein jeder Streifen rasch in geeignetem Bade mit demjenigen Phenol oder Amin gekuppelt wird, mit dem es den intensivsten und unlöslichsten Farbstoff giebt. Ist der Farbstoff löslich, so sättigt man das Bad mit Kochsalz und wäscht auch nachher, statt mit reinem Wasser, mit concentrirter Kochsalzlösung aus.

Nach dem Entwickeln zeigt nun jeder Streifen eine vom nicht-belichteten zum belichteten Ende stufenweise abnehmende Färbung, die von einem bestimmten Feld an ganz oder nahezu ganz ver-

schwindet. Hier liegt der Punkt der völligen Zersetzung der Diazoverbindung, den wir der Beurtheilung unserer Resultate zu Grunde legten und der in unseren Tabellen durch »Zahl der unterscheidbaren Felder« näher bestimmt ist.

Wir fassen nun im Folgenden das Ergebniss unserer Versuchsreihen kurz zusammen, während wir die Tabellen selbst im experimentellen Theile folgen lassen — nur sei noch besonders darauf hingewiesen, dass wir es durch Verwendung aequimolokularer Diazoniumsalzlösungen erreichten, dass auf gleichen Papierflächen stets gleich viele Diazogruppen belichtet wurden:

Unser erstes Ziel war, den Einfluss von Substituenten auf die Lichtempfindlichkeit des Diazobenzolchlorides zu studiren. Zu diesem Zwecke wurde

1. der Einfluss verschiedener Substituenten in gleicher Stellung in Benzolkern,
2. der Einfluss gleicher Substituenten in verschiedener Stellung in Benzolkern untersucht.

Die Versuchsreihe 1 ergab, dass bei parasubstituirtem Diazobenzolchlorid die Lichtempfindlichkeit durch negative Substituenten erhöht wird. Das Chlor verhält sich hierbei wie ein positiver Substituent — eine Beobachtung, die bei aromatischen Derivaten häufig gemacht wurde¹⁾.

Die Versuchsreihe 2 ergab, dass a) die negative Nitrogruppe, welche an und für sich die Empfindlichkeit verstärkt, von der Orthostellung aus am intensivsten und etwas weniger intensiv von der Parastellung aus wirkt, während ihre Wirkung aus der Metastellung weit hinter beiden zurückbleibt.

b) Die positive Methylgruppe wirkt in analoger Weise, jedoch schwächend auf die Lichtempfindlichkeit, und zwar am intensivsten von der Ortho- und Para-Stellung aus, während die Metaverbindung am raschesten zersetzt wird.

In beiden Fällen tritt wieder die Verwandtschaft, welche gegenüber den Metaverbindungen zwischen Ortho- und Para-Verbindungen herrscht, deutlich zu Tage.

Für das merkwürdige optische Verhalten der drei Nitrodiazobenzolchloride lässt sich ein ganz analoger Fall anführen. Bekanntermaassen zeigt sich nämlich bei den drei Nitranilinen, dass durch den Einfluss einer Nitrogruppe die Basicität der Amidogruppe von der Orthostellung aus am meisten, weniger von der Parastellung und am wenigsten von der Metastellung aus geschwächt wird; denn wenn man gleiche Mengen der drei Nitranilinchlorhydrate mit gleichen Mengen Wasser

¹⁾ Kehrman, diese Berichte 33, 3066 [1900].

kurze Zeit kocht und hierauf bei gleicher Temperatur eindampft, so werden von:

Ortho-Nitranilinchlorhydrat . . .	63.8 pCt.
Para- » . . .	13.1 »
Meta- » . . .	3.4 »

in Salzsäure und Base gespalten.

3 Die nächsten Versuche beschäftigten sich mit dem Studium des Einflusses verschiedener Kerne auf die Lichtempfindlichkeit der Diazogruppe. Hierbei ergab sich als allgemeine Regel, dass die Lichtempfindlichkeit der diazotirten Amine mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome wächst.

4. Bezüglich der relativen Lichtempfindlichkeit von Diazo- und Tetrazo-Verbindungen fanden wir: bei Diazo- und Tetrazo-Verbindungen desselben Kerns — vorausgesetzt, dass in Letzteren die Diazogruppen symmetrisch vertheilt sind und dass in der mit ihr verglichenen Diazoverbindung die Diazogruppe an einer derselben beiden Stellungen steht — werden in gleichen Zeiten gleich viele Diazogruppen zerstört.

Wie wir schon in der Einleitung zu dieser Arbeit bemerkt haben, bildeten Studien am Carbazol den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen. Wir hatten diese Studien unternommen, weil uns besonders die Mononitro- und Monoamido-Derivate des Carbazols unvollständig untersucht zu sein schienen — wohl in Folge der Schwierigkeiten, welche sich dem Arbeiten mit dieser Substanz entgegenstellen.

Mazzara¹⁾ hat zur Darstellung eines Mononitrocarbazols, das er durch Reduction auch in das Amin überführte, den Umweg über die Benzoylverbindung eingeschlagen, doch ist die Darstellung grösserer Quantitäten der Verbindung nach dieser Methode mit Schwierigkeiten verbunden. Wir versuchten deshalb die directe Nitrierung des Carbazols.

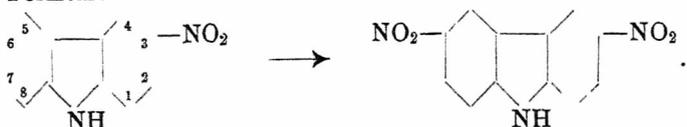
Es ist uns gelungen, zwei Wege zu finden, die uns mit durchaus befriedigenden Ausbeuten zum Ziele führten. Der erste beruht auf der Nitrirung des Carbazols durch gasförmige, salpetrige Säure, wobei Nitroso-3-Nitrocarbazol gebildet wird. Dieses lässt sich — am besten durch Kochen mit Amylalkohol — glatt in das 3-Nitrocarbazol überführen und durch Zinn und verdünnte Salzsäure unter Abspaltung der Nitrosogruppe als Ammoniak zu 3-Amidocarbazol reduciren.

Nach mancherlei vergeblichen Bemühungen gelang es uns, dasselbe Nitrocarbazol auch durch Nitriren mit Salpetersäure in Eisessiglösung zu gewinnen, wobei sich die Bedingungen, die bei der Dar-

¹⁾ Diese Berichte 24, 278 [1891].

stellung von Dinitrocarbazon¹⁾ eingehalten werden müssen, auch für die Mononitroverbindung als günstig erwiesen; doch wurde diese Methode schon im Jahre 1896 von Votočka²⁾ beschrieben. Wir gelangten leider erst nach Beendigung unserer Versuche zur Kenntniss dieser Arbeit und können uns deshalb hier darauf beschränken, die Richtigkeit von Votočka's Angaben zu bestätigen.

Dass das von uns dargestellte Nitrosnitrocarbazon wirklich Nitroso-3 nitrocarbazon ist, folgt daraus, dass es sich durch weitere Nitrierung in 3,6-Dinitro- resp. Diamido-Carbazon überführen lässt, für welches Täuber³⁾ die Constitution auf synthetischem Wege festgestellt hat. Letztere Beziehung ergibt sich klar aus den beistehenden Formeln:



Von dem 3-Amidocarbazon ausgehend, haben wir, wie dies unsere oben skizzirten, photochemischen Versuche mit sich brachten, das Diazocarbazon in seinen Reactionen und Verbindungen eingehend studirt und u. a. auch das 3-Oxycarbazon dargestellt. Bezüglich der Einzelheiten hierfür verweisen wir jedoch auf den experimentellen Theil.

Experimenteller Theil.

Herstellung photographischer Copien.

Nachdem wir das Princip unseres Verfahrens schon in der Einleitung erörtert haben, seien hier nur zwei Vorschriften für die Herstellung von Bildern mit hübschen, braunen, sehr haltbaren Tönen gegeben, und zwar einerseits eine solche für das Copiren von Diapositiven mittels des Chlorzinkdoppelsalzes des Diazocarbazonchlorids und andererseits eine solche für das Copiren von Negativen mittels des carbazon-diazosulfonsauren Natriums, welche beide zu positiven Bildern führen.

Verfahren für Diapositive: Gut geleimtes und mit Formaldehyd gehärtetes photographisches Rohpapier wird im Dunkeln auf der einen Seite gleichmässig mit einer 2-procentigen Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes bedeckt — indem man es auf dieser Lösung schwimmen lässt — und dann getrocknet. Nun wird es unter dem Diapositiv so lange belichtet, bis die entsprechende Zeichnung auch in den dunkleren Parthien hellbläulich auf gelbem Grunde erscheint, dann durch

¹⁾ Diese Berichte 25, 128 [1892]. D. R. P. 46438 v. 23. August 1888.

²⁾ Rozpravy české Akademie V, Kl. II. Nr. 22.

³⁾ Diese Berichte 25, 128 [1892].

Baden in 1-procentiger, schwach alkalischer α -Naphtollösung entwickelt und fixirt. Man erhält so ein orange gelbes Bild, das nach einem zweiten Bade in verdünnter Essigsäure einen schönen braunen Ton annimmt.

Zieht man die fertige Copie anstatt durch alkalische α -Naphtollösung durch verdünnte Natronlauge, so kuppelt das durch das Licht gebildete Oxycarbazol mit dem unveränderten Diazosalz, und man erhält ein violetrothes negatives Bild, doch ist das Bild in den Tönen sehr flau und in den Weissen wenig rein.

Verwendet man statt α -Naphtol, β -Naphtol oder Phloroglucin oder Resorcin oder *m*-Toluylendiamin, so erhält man, statt der braunen, dunkelrothe, violette, gelbbraune oder braunviolette Töne.

Verfahren für Negative: Das Papier wird in gleicher Weise mit einer Lösung von 2 g carbazoldiazosulfonsaurem Natrium, 2 g α -Naphtol und der eben nöthigen Menge Natronlauge in 100 ccm Wasser präparirt, getrocknet und unter dem Negativ belichtet. Tritt das Bild auf dem gelben Papier mit braunrother Farbe hinreichend scharf hervor, so wird es durch Waschen mit heissem Wasser, sehr verdünnter Natronlauge, kaltem Wasser, verdünnter Essigsäure und nochmals kaltem Wasser mit braunem Tone fixirt.

Dieser Process beruht offenbar auf einer durch das Licht herbeigeführten Umlagerung des carbazoldiazosulfonsauren Salzes

$R:N:N.SO_3Na$ in diazocarbazolsulfonsaures Salz $\left(R \begin{matrix} SO_3Na \\ N:N.ONa \end{matrix} \right)$, welches in statu nascendi mit dem vorhandenen Phenol kuppelt.

Da das Diazosulfonsaure Salz für sich allein auch schon lichtempfindlich ist, so ist die Bedingung für gute Bilder, dass die Componente leicht und rasch kuppelt; anderenfalls wird das Salz zersetzt, ehe es Zeit findet, den Farbstoff zu bilden. Solche leicht kuppelnde Componenten sind ausser dem α -Naphtol u. a. das β -Naphtol (roth), die β -Naphtolsulfosäuren 2:6 u. 1:4 (violett), die β -Naphtoldisulfosäure 2:3:6 (R-Salz, blauviolett) und das *m*-Toluylendiamin (schön braun, die präparirten Papiere sind nicht haltbar).

Merkwürdigerweise kuppeln dagegen schlecht: die β -Naphtolsulfosäure 2:8, die β -Naphtoldisulfosäure 2:6:8, die β -Naphtylamindisulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure und die Naphtylamine.

Die Farbe der Töne ist nicht allein durch die Art der Componente bedingt, sondern auch durch deren Quantität, sowie die Concentration des Alkalis und die Art der Leimung des Papiers¹⁾; sie lässt sich nach der Fixirung durch Einlegen der Bilder in verdünnte Kaliumdichromatlösung, Ferrichloridlösung oder Kupfersulfatlösung modificiren.

¹⁾ Unsere Papiere wurden mit 5-procentiger Gelatinelösung geleimt und mit 5-procentiger Formaldehydlösung gehärtet.

Die fertigen Farben selbst sind jedoch durchaus lichtbeständig; so haben wir Bilder schon über 1 Jahr am Licht aufbewahrt, ohne eine Veränderung constatiren zu können¹⁾.

Vergleichende Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen.

Alle Versuche wurden im Freien bei Temperaturen unter 0° ausgeführt.

1. Einfluss verschiedener Substituenten in gleicher Stellung auf die Lichtempfindlichkeit des Diazobenzolchlorids.

$\frac{1}{10}$ -normale Lösung des Diazobenzolchlorids von	In 100 ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungsdauer Minuten	Gekuppelt mit	Zahl der unterschiedbaren Felder	Zur vollständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
<i>p</i> -Amidophenol (Chlorhydrat)	1.44	25	β -Naphtol	3	100
<i>p</i> -Nitranilin	1.38	»	»	4	125
<i>p</i> -Amidobenzolcarbonsäure	1.37	»	»	5	150
<i>p</i> -Chloranilin	1.27	»	α -Naphtylamin	6	175
<i>p</i> -Toluidin	1.07	»	α -Naphtol	6	175

(Die Versuche wurden im Januar bei zerstreutem Tageslicht ausgeführt.)

Von den angewandten Diazolösungen zersetzte sich bei Zimmertemperatur die *p*-Nitroverbindung am raschesten.

2. Einfluss gleicher Substituenten in verschiedener Stellung auf die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen.

$\frac{1}{10}$ normale Lösung des Diazobenzolchlorids von	In 100 ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungsdauer Minuten	Gekuppelt mit	Zahl der unterschiedbaren Felder	Zur vollständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
a) Der Substituent ist negativ:					
<i>o</i> -Nitranilin	1.38	25	β -Naphtol	1	50
<i>p</i> - »	»	»	»	3	100
<i>m</i> - »	»	»	»	6	175
b) Der Substituent ist positiv:					
<i>m</i> Toluidin	1.07	25	α -Naphtol	4	125
<i>o</i> - »	»	»	»	7	200
<i>p</i> - »	»	»	»	7	200

(Die Versuche wurden im Januar bei zerstreutem Tageslicht ausgeführt.)

¹⁾ Die Bilder wurden von dem einen der Vff. (Otto Ruff) in der Sitzung vom 10. Juni der Gesellschaft vorgeführt.

Von den 3 Diazolösungen der Versuchsreihe a) zersetzte sich bei Zimmerwärme die Paraverbindung am schnellsten, von denen der Versuchsreihe b) die Metaverbindung.

Die Versuche, die sich mit den höher nitrirten Anilinen beschäftigen sollten, mussten wegen der schwierigen Diazotirbarkeit dieser Verbindungen unterbleiben.

3. Einfluss des Kerns auf die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen.

¹ / ₂₀ -normale Lösung des Diazochlorids von	In 100 ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungsdauer Minuten	Gekuppelt mit	Zahl der unterscheidbaren Felder	Zur vollständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
I.					
<i>p</i> -Toluidin	0.53	15	β -Naphтол	8	135
Amidofluoren ¹⁾	1.09	}	»	»	45
	(Diazoniumchlorid)				
3-Amidocarbazol	0.91	»	»	1	30
» (als Diazoniumchlorzinkdoppelsalz)	1.83	»	»	1	30
(Bei zerstreutem Licht, Ende Januar)					
II.					
3-Amidocarbazol	0.91	1 1/2	β -Naphтол	4	7 1/2
» (als Diazoniumchlorzinkdoppelsalz)	1.83	»	»	3	6
β -Naphthylamin	0.71	»	»	7	12
Amidofluoren	1.09	}	»	»	7 1/2
	(wie oben)				
(Bei schwachem Sonnenlicht, Anfangs Februar)					

Das Zinkdoppelsalz des Carbazoldiazoniumchlorids erweist sich daher als besonders lichtempfindlich.

Der aus diesen Tabellen gefolgerte Satz erfordert noch eine Nachprüfung mit den Diazoverbindungen vieler anderer Kerne und wird wohl erst dann in eine präzisere Form gekleidet werden können²⁾. Vorläufig musste diese Zusammenstellung genügen, da andere Verbindungen, wie z. B. Amidopyridin, ausserordentlich schwierig zugänglich sind, während Amidochinolin nur in Schwefelsäurehydrat löslich ist und die entstandene Diazoverbindung beim Verdünnen mit Wasser zerfällt.

¹⁾ Das Diazoniumsalz des Amidofluorens verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Diels.

²⁾ Siehe auch Tabelle 4 III.

Bei dem grossen Interesse, das wir dem Diazocarbazol entgegenbrachten, wäre ein Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen des Fluorens, des Diphenylenoxyds und des Diphenylsulfids von Interesse gewesen, um den Einfluss des Kernkohlenstoffatoms, des Sauerstoff- resp. Schwefel-Atoms auf die Lichtempfindlichkeit zu studiren. Leider stand mir nur ein isomeres Amidofluoren zur Verfügung, während in der Literatur die entsprechenden Derivate der anderen beiden Substanzen überhaupt fehlen¹⁾.

4. Vergleichende Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Diazo- und Tetrazo-Verbindungen.

¹ / ₂₀ -normale Lösung des Diazo-chlorids von	In 100 ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungs-dauer Minuten	Ge-kuppelt mit	Zahl der unter-scheid-baren Felder	Zur voll-ständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
I.					
Monoamidocarbazol .	0.91	2	β -Naphtol	2	6
Diamidocarbazol . .	0.98	2	»	4	10
(Bei Sonnenlicht, Mitte Februar)					
II.					
¹ / ₄₀ -normale Lösg. v. <i>p</i> -Amido diphenyl .	0.46	3	β -Naphtol	7	24
¹ / ₂₀ -normale Lösg. v. Benzidin	1.02	3	»	7	24
(Bei halbbedecktem Licht, Ende Februar)					
III.					
¹ / ₄₀ -normale Lösg. v. Carbazoldiazochloridchlorzinksalz .	0.91	1	β -Naphtol	8	9
¹ / ₈₀ -normale Lösg. v. Benzidin	0.23	1	»	8	9
(Bei halbbedecktem Licht, Ende Februar)					

Unsere Versuche bezüglich der relativen Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen mit besonderer Berücksichtigung der einzelnen Spectralfarben werden fortgesetzt.

Nitrirung von Carbazol. Nitroso-3-nitrocarbazol.

In einen Brei von 100 g Carbazol mit 500 g Eisessig wird ein kräftiger Strom gasförmiger salpetriger Säure eingeleitet; dabei löst sich das Carbazol rasch mit brauner Farbe, und es erfolgt, wenn während des weiteren Einleitens durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser die Temperatur auf 55 – 60° festgehalten wird, nach

¹⁾ Diese Berichte 19, 2991 [1886]; 20, 1247 [1887]; Ann. d. Chem. 159, 214; 264, 192.

kurzer Zeit eine plötzliche Ausscheidung des gelben Nitrosnitrocarb-azols; gleichzeitig hört auch die Absorption der salpetrigen Säure auf. Das Product wird nach ca. 3 Minuten abfiltrirt, gut abgepresst, mit Eisessig gewaschen und ist dann nahezu rein. Zur völligen Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt, dies ist aber nicht nöthig, wo es sich um die Gewinnung von 3-Amidocarbazol handelt. Aus der Mutterlauge krystallisiren beim Stehen noch weitere kleine Mengen der Verbindung aus — weniger rein, die bei der Reduction dasselbe Amidocarbazol geben. Ausbeute 96 g.

Die salpetrige Säure wird aus Salpetersäure und Stärke am besten so hergestellt, dass man die Stärke in trockenem Kolben auf dem Sandbade vorwärmt, bis ein zufließender Tropfen Salpetersäure sofort zerlegt wird und dann im Weiteren die Salpetersäure tropfenweise zufließen lässt. Sie wird durch schwache Kühlung von dem grösseren Theil der mitgerissenen Salpetersäure befreit. — Alle Salpetersäure darf durch stärkere Kühlung nicht zurückgehalten werden, da eine kleine Menge zur Einleitung und Unterhaltung der Reaction nöthig ist. Bei vollständiger Abwesenheit von Salpetersäure bleibt die Reaction, wie wir uns überzeugt haben, fast ganz bei der Bildung des längst-bekanntesten Nitrosocarbazols stehen. Es findet diese Erfahrung ihre Erklärung in der in Störmer's Arbeit¹⁾ ausgesprochenen Ansicht, dass die Nitrirung von secundären Aminen mit salpetriger Säure in folgenden 2 Phasen verlaufe:



Ein kleiner Ueberschuss von Salpetersäure ist nothwendig, weil infolge secundärer Reactionen stets etwas verschwindet.

Das Nitroso-3-nitrocarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 164° (corr. 166.5°), krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadelchen, ist leicht löslich in heissem Essigester, löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroin. In Eisessig und besonders in Amylalkohol löst es sich beim Erwärmen unter Zersetzung. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction kann an ihm nicht beobachtet werden, da es sich in concentrirter Schwefelsäure unter Stickoxydentwicklung mit rother Farbe löst, welche bald einer Grünfärbung Platz macht.

0.2472 g Sbst.: 0.5448 g CO_2 , 0.0703 g H_2O ²⁾. — 0.1576 g Sbst.: 23.1 cem N (15° , 766 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 59.75, H 2.90, N 17.42.

Gef. » 59.85, » 3.15, » 17.39.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2525 [1898].

²⁾ Die Verbrennung ist mit der nöthigen Vorsicht auszuführen, da die Substanz beim Schmelzen Stickoxyd entwickelt.

Votočka¹⁾ hat seinen Angaben zufolge vergeblich versucht, diese Verbindung zu isoliren, und hat sich darauf beschränkt, das Reactionsproduct von Carbazol, Amylnitrit und einer überschüssigen Menge Salpetersäure mit alkoholischem Kali zu behandeln und so die eventuell in ihm enthaltene Nitronitrosoverbindung in Nitroverbindung überzuführen.

Abspaltung der Nitrosogruppe. 5 g Nitrosnitrocarbazol werden mit der 10-fachen Menge Amylalkohol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht; aus der auf ein Drittel eingeeengten Lösung krystallisiren beim Erkalten 2.5 g 3-Nitrocarbazol. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere 1.8 g. Wir fanden für das so tergestellte 3-Nitrocarbazol den Schmelzpunkt 205° (corr. 208.5°). Es krystallisirt in kurzen, rothbraunen, warzenförmig vereinten Krystallen, die sich durch starken Glanz auszeichnen. Es löst sich, ausser in Amylalkohol, auch in Eisessig, weniger in gewöhnlichem Alkohol. Seinen Eigenschaften und seinem Schmelzpunkt zufolge ist es identisch mit den von Mazzara und Votočka beschriebenen Verbindungen, für welche genannte Autoren den Schmelzpunkt zu 209° resp. zu 210° angeben.

0.3204 g Sbst.: 0.7938 g CO_2 , 0.1108 g H_2O . — 0.1744 g Sbst.: 20.5 ccm N (20° , 754 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 67.58, H 3.84, N 13.20.
Gef. » 67.93, » 3.77, » 13.21.

3-Amidocarbazol.

Die Reduction des Nitroso-3-nitrocarbazols geht mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure beim Kochen leicht von statten und liefert ein Gemenge von Stanno- und Stanni-Doppelsalz des salzsauren 3-Amidocarbazols.

Das salzsaure 3-Amidocarbazol selbst erhält man aus dem Doppelsalz durch Fällen von dessen Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats im Vacuum an einem vor Licht geschützten Orte als weisses, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 140° getrocknet wurde.

0.1913 g Sbst.: 0.1283 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Ber. Cl 16.82. Gef. Cl 16.34.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und unlöslich in concentrirter Salzsäure.

Seine Lösung färbt Ligninsubstanz intensiv roth, sodass es an Stelle von Phloroglucin und Salzsäure zum Nachweis von Holz im Papier mit Vortheil verwendet werden kann.

Das Salz und seine Lösungen werden durch Tageslicht allmählich zersetzt.

¹⁾ loc. cit.

Bezüglich der freien Base, welche schon Mazzara (l. c.) beschrieben hat, haben wir zu bemerken, dass sie durch Umkrystallisieren aus frisch destillirtem Anilin und Waschen mit Aether leicht ganz rein zu erhalten ist und dann feine, schwach silberglänzende Nadelchen bildet, welche bei 240° sich schwarz färben und bei 254° (corr. 259°) unter Zersetzung schmelzen, während Mazzara diese Punkte zu 246° resp. 248° , Votořka mit 248° und 256° bestimmte.

0.2063 g Sbst.: 0.5977 g CO_2 , 0.1035 g H_2O . — 0.1664 g Sbst.: 12.6 ccm N (12° , 752 mm.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38.

Gef. » 78.31, » 5.55, » 15.32.

3-Diazocarbazol.

Das 3-Diazocarbazol, welches bisher noch nicht näher untersucht wurde, haben wir für unsere speciellen Zwecke besonders eingehend untersucht. Zu seiner Darstellung werden 10 g 3-Amidocarbazol mit 50 g $12\frac{1}{2}$ -procentiger Salzsäure verrieben und mit Wasser auf 150 ccm gebracht; bei guter Kühlung werden dann unter beständigem Umrühren 3.75 g NaNO_2 , gelöst in 20 ccm Wasser, allmählich zugesetzt. Von etwas ausgeschiedener, dunkelgrüner Substanz (0.5 g) filtrirt man ab und erhält so eine dunkelbraune Diazochloridlösung, die im Finstern mehrere Stunden haltbar ist, sich aber am Licht rasch zersetzt.

Carbazoldiazoniumchlorid-Metallechloriddoppelsalze erhält man durch Zugeben der Lösung eines zweiwerthigen Metallchlorids zu der stark sauren Diazochloridlösung. Dieselben sind durchweg krystallinisch und sehr lichtempfindlich. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren wurden das Quecksilbersalz und das Zinksalz rein erhalten, Letzteres dadurch, dass seine wässrige Lösung mit wenig Salzsäure gefällt wurde.

Das Quecksilbersalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

0.2732 g Sbst.: 0.2320 g AgCl , 0.1269 g HgS .

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NH.N:N.Cl,HgCl}_2$. Ber. Cl 21.28, Hg 39.92.

Gef. » 21.01, » 40.04.

Farbstoffe. Das in der üblichen Weise dargestellte Diazamidocarbazol ist dunkelroth und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Durch Kuppeln mit *m*-Toluylendiamin in essigsaurer Lösung erhält man das Acetat des Carbazolazo-*m*-toluylendiamins, welches aus Alkohol in kantharidenglänzenden Körnchen erhalten wird.

0.1534 g Sbst.: 25.3 ccm N (24° , 762 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$. Ber. N 18.69. Gef. N 18.70.

Dieser Farbstoff färbt Wolle violett und zieht wie die folgenden substantiv auch auf Baumwolle. Die Flotte lässt sich völlig erschöpfen.

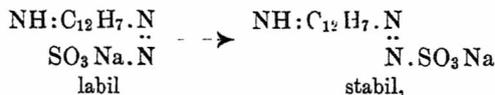
Die mit den Naphtolen gekuppelten, braunen bis violetten Farbstoffe sind unlöslich und werden auf der Faser entwickelt. Diejenigen mit *m*-Kresol und Resorcin sind löslich und geben gelbe bis orange Färbungen. Wir haben als Componenten auch verschiedene Sulfosäuren und Salicylsäure verwendet, konnten jedoch nirgends besonders lebhaft Nuancen finden.

Verhalten der Diazoverbindung gegen Alkalien. Auf Zusatz von starker Natronlauge färbt sich die Diazolösung unter Ausscheidung öligler Tröpfchen roth, die bald einem voluminösen, aus büschelförmig vereinten, rothen Nadeln bestehenden Niederschlag Platz machen. Dieselben lassen sich abfiltriren und trocknen; doch ist die neue Verbindung sehr lichtempfindlich und wird durch Tageslicht binnen wenigen Secunden zersetzt, im Dunkeln etwas langsamer; beim Reiben oder Schlagen explodirt sie, und bei Versuchen, sie in Alkohol oder Aether zu lösen, zersetzt sie sich gleichfalls. Die Analysen gaben uns deshalb über ihre Zusammensetzung keinen Aufschluss; doch schliessen wir daraus, dass sie aschefrei ist und sich durch Säuren wenigsten theilweise wieder in die Diazoverbindung überführen lässt, dass hier die freie Diazobase vorliegt.

Unter den Salzen der 3-Diazocarbazols erwähnen wir der Merkwürdigkeit halber das unlösliche, orangegelbe Chromat, welches sich ohne wesentliche Zersetzung trocknen lässt, beim Reiben oder Schlagen aber plötzlich entzündet, wobei sich das sogenannte »theeblättrige Chromoxyd« bildet, welches infolge der Heftigkeit der Reaction in die Luft getrieben wird.

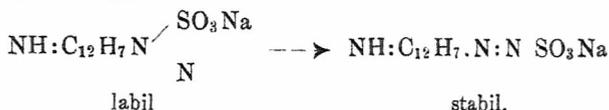
Carbazoldiazosulfosaures Natrium. Versetzt man bei 0° eine neutrale Lösung der Diazoverbindung mit überschüssiger und mit Natriumcarbonat gesättigter Natriumsulfidlösung, so scheidet sich momentan ein orangegelber, auch in der Kälte sehr unbeständiger Körper aus, der beim Erwärmen zu einem dunkeln Oel zusammenfällt, das sich beim Kochen in der Flüssigkeit wieder vollkommen löst. Beim Erkalten krystallisirt aus dieser Lösung nach einiger Zeit das gelbe carbazoldiazosulfosaure Natrium, welches bei unserem zweiten Diazotypprocess Verwendung findet.

Dieses Salz tritt offenbar zuerst in der labilen Modification auf und geht beim Kochen in die stabile Form über, ein Vorgang, der bei ähnlich constituirten Salzen häufig beobachtet wurde und nach Hantzsch¹⁾ folgendermaassen formulirt werden müsste:



¹⁾ Diese Berichte 27, 1702 [1894].

während er nach Blomstrand-Strecker¹⁾ durch folgende Symbole ausgedrückt würde:



Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

0.1819 g Sbst.: 0.1439 g BaSO₄.

C₁₂H₉N₃SO₃Na. Ber. SO₃ 26.94. Gef. SO₃ 27.17.

Setzt man, ehe das Natriumsalz auszukrystallisiren beginnt, der Lösung Ammoniumsulfat zu, so erhält man das noch schwerer lösliche, gleichfalls gelbe Ammoniumsulfat.

0.1476 g Sbst.: 24.8 ccm N (13.5°, 761 mm).

C₁₂H₁₂N₄SO₃. Ber. N 19.20. Gef. N 19.93.

In der Absicht, das Carbazol-3 hydrazin darzustellen, versuchten wir die Reduction der Diazoverbindung ebenso wie die des eben besprochenen Natriumsalzes nach mancherlei Methoden und gelangten schliesslich in folgender Weise zum

carbazol-3-hydrazinosulfosauren Natrium.

2.5 g carbazoldiazosulfosaures Natrium werden mit 75 ccm Wasser und 30 g dreiprocentigem Natriumamalgam bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur so lange geschüttelt, bis das ausgeschiedene Quecksilber pulverig geworden ist. Hierauf lässt man noch mehrere Stunden lang stehen und giesst von dem Quecksilber die rothe Lösung mitsammt dem ausgeschiedenen Salze ab. Letzteres enthält das in Wasser wenig, in Alkohol unlösliche carbazol 3-hydrazinosulfosaure Natrium. Man bringt es durch Auskochen mit wenig Wasser in Lösung und erhält es dann beim Erkalten in Form gelb gefärbter, unscheinbarer Krystalle. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Ausalzen mit Natriumsulfat noch eine weitere Krystallisation erzielen.

0.1152 g Sbst.: 0.0905 g BaSO₄. — 0.1507 g Sbst.: 17.8 ccm N (12°, 767 mm).

C₁₂H₁₀N₃SO₃Na. Ber. N 14.03, SO₃ 26.75.

Gef. » 13.90, » 26.98.

Das Salz reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen, während das diazosulfonsaure Salz diese wohl tiefroth färbt, aber selbst beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet.

Die Isolirung des Hydrazins aus diesem Salz ist uns in keiner Weise gelungen, weil dieses bei Behandlung mit Säuren schon bei 0° derart tiefgreifende Zersetzung erleidet, dass an den Reactionsproducten keine reducirenden Eigenschaften mehr wahrzunehmen sind.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1537 [1877]; 29, Ref. 93, 738 [1896]; E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 100.

Aus den rothbraunen Zersetzungsproducten lässt sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, neben dem Zinndoppelsalz des 3-Amidocarbazolchlorhydrats, auch dasjenige des 3.6-Diamidocarbazolchlorhydrats isoliren, welches sich durch seine charakteristische rosaroth Farbe leicht zu erkennen giebt. Es findet also unter der Einwirkung der Salzsäure wahrscheinlich eine Umlagerung des primär gebildeten Hydrazins in das Diamin statt, wie dies auch schon bei anderen Hydrazinen beobachtet worden ist.

3-Oxycarbazol.

Die Abspaltung des Stickstoffs aus dem 3-Diazocarbazol durch Erhitzen seiner Lösung verläuft in sehr complicirter Reaction, wie immer man auch diese Operation durchführen mag. Das Hauptproduct sind dunkelgrünbraune Massen verschiedener amorpher Verbindungen, aus denen wir ein krystallisirtes Product nicht isoliren konnten, wiewohl sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure theilweise 3-Amidocarbazol regeneriren liess. Aus dem heissen Filtrat davon scheidet sich beim Abkühlen eine geringe Menge (10 pCt. der Theorie) kleiner, schwach gelblicher Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Xylol im Dunkeln, rein weiss erhalten werden. Sie schmelzen bei 255—256° (corr. 260—261°), bläuen sich rasch am Licht, sind schwer löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Chloroform, Benzol und Xylol und leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Eisessig. Die wasserlöslichen Alkalisalze ziehen unter Braunfärbung der Lösung aus der Luft begierig Sauerstoff an und reduciren dementsprechend belichtetes Chlorsilber.

0.1338 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.2158 g Sbst. 14.3 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₂H₉NO. Ber. C 78.69, H 4.91, N 7.65.

Gef. » 78.50, » 5.15, » 7.68.

Die Diacetylverbindung bildet farblose Nadeln und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 113—114°.

0.1344 g Sbst.: 0.3538 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₁₆H₁₃NO₃. Ber. C 71.90, H 4.36.

Gef. » 71.79, » 5.63.

A n h a n g.

Für unsere photochemischen Versuche wäre es von Interesse gewesen, ein Nitroamidoderivat des Carbazols zu untersuchen. Zu diesem Zwecke versuchten wir eine Nitrirung der Diacetyl- und Triacetyl-Verbindungen des 3-Amidocarbazols, welche wir im Folgenden beschreiben, während die Monoacetylverbindung bereits von Mazzara dargestellt wurde¹⁾.

¹⁾ l. c.

Triacetyl-3-amidocarbazol entsteht neben der Diacetylverbindung beim Erhitzen des Amins mit Essigsäureanhydrid während 8 Stunden auf 180°. Die Trennung der Beiden wird durch die geringere Löslichkeit des Ersteren in Aether ermöglicht. Es scheidet sich beim Verdampfen der ätherischen Lösung zuerst ab, während die Diacetylverbindung in der Mutterlange bleibt und nach dem völligen Eindampfen dieser krystallisirt.

Die Triacetylverbindung bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, farblose, centimeterlange Nadeln, welche bei 172° (corr. 174.5°) schmelzen.

0.1789 g Sbst.: 13.65 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.03.

Unser Diacetyl-3-amidocarbazol besteht aus mikroskopisch kleinen Nadeln, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 197° (199.5° corr.) schmelzen — ein Schmelzpunkt, der zwischen dem der Monoacetyl- und Triacetyl-Verbindung liegt.

0.1064 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.57.

Die Diacetylverbindung giebt mit salpetriger Säure ein leichtzeretzliches, hellgelbes, amorphes Nitrosamin, das sich schon unter 50° unter Sticksydentwicklung zersetzt.

Wir lassen unentschieden, welche der beiden theoretisch möglichen Diacetylverbindungen hier vorliegt.

Eine Nitrirung ist uns nur bei Anwendung der Triacetylverbindung geglückt, und auch da nur bei Verwendung kleiner Substanzmengen. Wir erhielten ein Nitrodiacetyl-3-amidocarbazol, indem wir die Triacetylverbindung mit der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessiglösung erst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen liessen, dann auf 60° erwärmten und das Reactionsproduct in Wasser gossen. Es scheidet sich ein gelbes Oel ab, das alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie kleine gelbe Nadeln vom Schmp. 197° (corr. 199.5°).

0.1606 g Sbst.: 18.8 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{16}H_{12}N_3O_4$. Ber. N 13.50. Gef. N 13.46.

Eine weitere Untersuchung dieser Verbindung war uns nicht möglich, da die Ausbeuten an derselben zu gering und zu schwankend waren.

Das bei dieser Arbeit verwendete Carbazol verdanken wir dem Entgegenkommen des Hrn. Professor Krämer, dem wir auch an dieser Stelle dafür unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.