

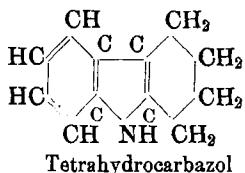
385. C. U. Zanetti: Ueber die Verwandlung des Carbazols
in Indol.

[Mitgetheilt von G. Ciamician.]

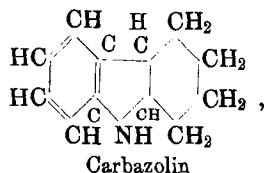
(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich wird das Carbazol in der Pyrrolgruppe als das Analogon des Phenanthrens betrachtet, und konnte in der That S. Hooker¹⁾ viele der charakteristischen Pyrrol- und Indolreactionen auch mit dem Phenanthren ausführen. Die Verwandlung dieses letzteren in den einfacheren Typen der Pyrrolgruppe wie z. B. in Indol wurde indessen bis jetzt nicht durchgeführt. Ein solcher Uebergang war aber als leicht ausführbar vorauszusehen, wenn das Tetrahydrocarbazol von Graebe und Glaser²⁾ als einseitig hydrirte Verbindung aufgefasst werden durfte.

Wenn man dem Hydrocarbazol und dem Carbazolin die folgenden Constitutionsformeln zuertheilt:



Tetrahydrocarbazol



Carbazolin

so ist es, namentlich nach den Untersuchungen Bamberger's, leicht ersichtlich, dass ersteres als ein in dem Pyrrolring bisubstituirtes Indolderivat, letzteres als die entsprechende Verbindung der Pyrrolinreihe aufgefasst werden kann.

Ist diese Ansicht richtig, so war die Verwandlung des Hydrocarbazols in Indol auf demselben Wege zu bewerkstelligen, nach welchem Ciamician und Zatti dieses letztere aus dem Methylketol gewinnen konnten. Die Durchführung der Reaction gelang in der That vollständig; man erhält nur beim Schmelzen von Hydrocarbazol mit Aetzkali statt der zu erwartenden Indoldicarbonsäure die α -Indolcarbonsäure, aus welcher eben die genannten Chemiker das Indol dargestellt haben.

Die Darstellung des Tetrahydrocarbazols nach der Methode von Graebe und Glaser ist etwas mühselig und eignet sich wenig zur Gewinnung grösserer Mengen der Verbindung. Ich habe gefunden, dass sich die Reduction vortheilhaft mit Natrium und Amylalkohol ausführen lässt; man verwendet zu diesem Zwecke auf 20 g Carbazol ein halbes Kilo Amylalkohol und 35 g Natrium. Die Reduction wird bei lebhafter Siedehitze vollendet. — Zur Gewinnung des Hydrocarbazols wird, nach Entfernung des Amylalkohols, der erstarrende

¹⁾ Diese Berichte 21, 3299.

²⁾ Ann. d. Chem. 163, 352—358.

Rückstand in wenig Alkohol gelöst und die concentrirte, heisse Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen. Auf diese Weise bleibt das als Nebenproduct entstehende Carbazolin in Lösung und scheidet sich die gesuchte Verbindung als röthlicher Niederschlag ab. Letzterer wird zur Entfernung unveränderten Carbazols mit wässrigem Alkohol, worin diese wenig löslich ist, wiederholt ausgezogen und das beim Abkühlen sich ausscheidende Hydrocarbazol zur weiteren Reinigung schliesslich mehrmals aus verdünntem Weingeist umkristallisiert. Der so erhaltene Körper bildete kleine, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 118—119°, während Graebe und Glaser für das Hydrocarbazol den Schmelzpunkt gegen 120° angeben. Die Ansbeute betrug ca. 60 pCt. vom angewandten Carbazol. Meine Analysen bestätigten die von diesen Forschern aufgestellte Formel: $C_{12}H_{13}N$.

Das Tetrahydrocarbazol hat ausgesprochene, indolartige Eigenschaften; in der Kälte fast geruchlos, entwickelt es schon beim Reiben zwischen den Fingern und namentlich beim Erwärmen deutlichen Fäkalgeruch. An der Luft ist es wenig beständig und färbt sich in kurzer Zeit gelbbraun.

Beim Erhitzen mit Oxalsäure gibt es nicht mehr die blaue Carbazolfärbung, es entsteht vielmehr eine fuchsinrothe Schmelze, und ebenso verhalten sich nach einer Beobachtung A. Angelis¹⁾ auch die Indole.

Bei der Kalischmelze erhält man aus Hydrocarbazol, wie erwähnt, die α -Indolcarbonsäure. Die Operation wurde genau nach dem Vorbilde der von Ciamician und Zatti²⁾ durchgeführten Oxydation des Methylketols geleitet und verläuft in damit so übereinstimmender Weise, dass ich hier von einer näheren Beschreibung derselben abschne kann. Die Indolcarbonsäure wurde in bekannter Weise nach Ciamician und Zatti gereinigt und zeigte alle von diesen Chemikern angegebenen Eigenschaften. Ihre Identität fand in der Analyse der freien Säure und ihres Silbersalzes die erforderliche Bestätigung. — Die β -Indolcarbonsäure konnte unter den Producten der Kalischmelze nicht aufgefunden werden.

Da bekanntlich die α -Indolcarbonsäure nach Ciamician und Zatti bei der Destillation ihres Kalksalzes über Aetzkalk fast quantitativ in Indol übergeht, so ist mit der Darstellung der α -Indolcarbonsäure aus Carbazol die Verwandlung dieses letzteren in Indol zum ersten Male durchgeführt und die innige Verwandschaft der beiden Körper, wie sie aus ihren Constitutionsformeln hervorgeht, nochmals experimentell bestätigt worden.

Ich werde die nähere Untersuchung der Hydrirungsproducte des Carbazols weiter fortsetzen und werde, zur weiteren Erforschung der

¹⁾ Notizie diverse, Gazz. chim. 1893. ²⁾ Gazz. chim. 18, 387.

Analogien der Pyrrol-, Indol- und Carbazolkörper, auch die schon vor längerer Frist von Ciamician und Silber dargestellte Carbazolcarbonsäure einem erneuten Studium unterziehen.

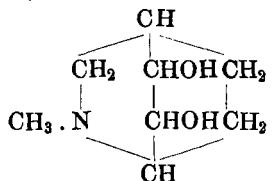
Bologna. Chemisches Universitätslaboratorium. Juli 1893.

386. Alfred Einhorn und Louis Fischer: Ueber Dihydroxytropidin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. August.)

Einhorn und Rassow haben vor einiger Zeit gezeigt, dass die Carbonsäure des Tropidins, das Anhydroecgonin, bei geeigneter Oxydation mit übermangansaurem Kali in das Dihydroxyanhydroecgonin übergeht. Genau in derselben Weise kann man aus dem Tropidin selbst ein Dihydroxytropidin erhalten,



Zur Darstellung desselben lässt man unter beständigem Umrühren zu einer auf 0° abgekühlten mit etwas Soda versetzten wässrigen Lösung von 5 g Tropidin tropfenweise 8.5 g Kaliumpermanganat in einprozentiger wässriger Lösung fliessen, filtrirt das Mangandioxyd, welches sich über Nacht stets vollständig ausscheidet, alsdann ab und befreit das Filtrat durch Destillation mit Wasserdämpfen von unangegriffenem Tropidin. Hierbei färbt sich der Destillationsrückstand rothbraun, man dunstet ein, sättigt die Flüssigkeit mit Stangenkali und extrahirt sehr häufig mit Aether. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt nun entweder ein farbloses Oel, welches im Vacuum bald krystallinisch erstarrt, oder man erhält, zumal wenn der Aether nur langsam verdunstet, direct compacte, 3—4 mm grosse Krystalle des Dihydroxytropidins vom Schmelzpunkt 105° . Die Ausbeuten an dem neuen Oxydationsproduct waren nur geringe. 5 g Tropidin lieferten etwa 1 g der Dihydroxyverbindung.

Durch Krystallisierung ausgezeichnet ist das Golddoppel-salz, welches sich aus wässriger Lösung in schwefelgelben Blättchen abscheidet, die bei 235° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Procente:	C 19.33,	H 3.22,	Au 39.6.
Gef.	» 19.28,	» 3.61,	» 39.67.