

tes Calciumchlorid erhält man 30—35 g (= 50—57 %) zwischen 100—101° siedendes Nitromethan.

Die Wechselwirkung zwischen Dimethylsulfat und Kaliumnitrit (sowie Natriumnitrit) verläuft demnach nicht ganz glatt, indem durch teilweise Hydrolyse des Dialkylsulfats eine Zersetzung des Nitrits Platz greift. Diäthylsulfat wirkt wiederum träger als Dimethylsulfat. Die Reaktion entspricht im allgemeinen dem Schema:



Die physikalisch-chemische Untersuchung dieser Reaktionen behalte ich mir noch vor.

Riga. Polytechnikum, 16./29. Juni 1907.

**448. Arnold Jacobsen und Georg Landesen:
Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei
der Elementaranalyse.**

(Eingegangen am 5. Juli 1907.)

Bei Gelegenheit einiger Arbeiten mit Palladium brachten den einen von uns die dieses Metall so besonders auszeichnenden Eigenschaften auf den Gedanken, daß dasselbe mehr als Platin geeignet sein dürfte, als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse zu dienen. Seine leichte Oxydierbarkeit bei höherer Temperatur und ebenso leichte Reduzierbarkeit bei weiterer Temperatursteigerung oder Gegenwart von oxydablen Substanzen, ferner seine Fähigkeit, bei Rotglut Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, unter Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Metall, welcher bei genügendem Luftzutritt dann leicht und vollständig verbrannt werden kann, forderten geradezu zu Versuchen in dieser Richtung auf. Später fanden wir bei M. Dennstedt¹⁾ die Bemerkung, man könne Platinquarz oder Palladiumquarz als Katalysator bei der Elementaranalyse verwenden, doch nirgends eine Angabe, daß er oder sonst jemand letzteres versucht hätte.

Bei den nun unternommenen Versuchen waren wir bestrebt, der Kontaktsubstanz eine möglichst große Oberfläche zu erteilen und dann dafür zu sorgen, daß die über die Kontaktsubstanz streichenden Gase und Dämpfe auch in möglichst ausgedehnte Berührung mit derselben zu kommen gezwungen wären, um auf diese Weise dem Oxydations-

¹⁾ Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Bd. IV [1899] der »Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von Prof. Dr. F. Ahrens«, S. 100 und 103.

vorgang einen vollständigen, raschen und von gelegentlichen Unregelmäßigkeiten in der Verdampfung der zu verbrennenden Substanz möglichst unabhängigen Verlauf zu sichern. Wir verwandten daher Palladiumasbest. M. Dennstedt verwirft die Verwendung von Asbest mit der Motivierung, derselbe halte Schwefel und Chlor zurück¹⁾. Es hat der eine von uns bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Wärmeausdehnung von Wasser und wäßrigen Lösungen²⁾ die Beobachtung gemacht, daß Platin auch bei Rotglut hartnäckig Schwefelsäure zurückhält. Es war damals eine Platinröhre, welche zur Schwefelsäuredestillation gebraucht worden war, zum Destillieren von Wasser verwandt worden; dabei zeigte sich das übergehende Wasser stets etwas schwefelsäurehaltig, und es gelang nur schwer, nach mehrfachem Ausglühen im Luftstrom und Durchleiten von heißem Wasser, den Schwefelsäuregehalt des überdestillierenden Wassers auf ein Minimum herabzudrücken. Wir vermuteten daher, daß das angebliche Zurückhalten von Schwefelsäure durch den Asbest dem fein verteilten Platin im Platinasbest zuzuschreiben wäre. Betreffs dieses Zurückhaltens der Schwefelsäure durch den Asbest beruft sich M. Dennstedt auf A. Grittner³⁾. Nun spricht aber A. Grittner am angeführten Ort von Platinasbest und nicht von Asbest. M. Dennstedt scheint aber auch mit Platinquarz in bezug auf die Schwefelsäure dieselbe Erfahrung gemacht zu haben, denn er sagt: »Auch in den Poren des schwerer durchzuglühenden Platinquarzes könnte freie Schwefelsäure zurückbleiben«⁴⁾; er verwirft daher auch den Platinquarz und benutzt Platinblech, also Platin mit relativ geringer Oberfläche. Aus unseren Versuchen mit Palladiumasbest ergab sich nun, daß letzterer, wie die unten angeführten Analysen zeigen, Schwefelsäure nicht zurückhält. Auch konnten wir nach dem Behandeln eines Teiles des bei den Verbrennungen schwefelhaltiger Substanzen benutzten Palladiumasbestes mit heißem Wasser und auch verdünnter heißer Salzsäure keine Schwefelsäure in diesen Flüssigkeiten nachweisen, während Grittner in seinem Platinasbest auf diese Weise Schwefelsäure gefunden hatte⁵⁾.

M. Dennstedt hat in einer Reihe von in den letzten 10 Jahren erschienenen Arbeiten (zum Teil in Gemeinschaft mit F. Hassler und Klünder) die Methode der Elementaranalyse mit einer Kontaktsubstanz in hohem Grade ausgebildet und auch eine vollständige

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1591 [1897], auch Bd. IV der soeben zitierten »Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge«, S. 98.

²⁾ G. Landesen, Schriften, herausgeg. von der Naturforscher-Gesellschaft an der Universität Dorpat, Bd. XI [1902] und XIV [1904].

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 170.

⁴⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. **45**, 29—30 [1906].

⁵⁾ l. c.

Literaturübersicht dieser Frage gegeben¹⁾). Wir können uns daher darauf beschränken, unsere Arbeitsweise in den Hauptzügen zu schildern und die mittlerweile mit dem Palladiumasbest erzielten Resultate in betreff seiner Brauchbarkeit und Vorzüge zum genannten Zweck zu zeigen.

Der Palladiumasbest wurde nach der bekannten Vorschrift von Cl. Winkler²⁾ durch Fällung einer Lösung von reinem Palladium-chlorür bei Gegenwart von Asbest mit Natriumformiat in alkalischer Lösung dargestellt und durch Auswaschen vollständig von den löslichen Salzen befreit. Von dem so erhaltenen Palladiumasbest, welcher laut Analyse 17.7 % Palladium enthielt, dienten 1.6 g als Kontaktsubstanz bei allen bis jetzt ausgeführten Analysen (einige 70); 0.3 g Pd würden somit den Bedarf an diesem Metall zur Ausführung unzähliger Verbrennungen vollständig decken.

Nach einer Anzahl von Versuchen mehr qualitativer Beschaffenheit, bei denen wir uns über den zur Vollständigkeit der Verbrennung erforderlichen Erhitzungsgrad des Katalysators und die eventuelle Verwendbarkeit von Luft als Sauerstoffquelle, welche nur bei kohlenstoffarmen und sauerstoffreichen Stoffen genügte, unterrichteten, wurde zuletzt die folgende Anordnung und Arbeitsweise bei Körpern, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielten, eingehalten.

Ein beiderseits offenes, schwer schmelzbares Kaliglasrohr von 30—35 cm Länge und ca. 1 cm Rohrweite wurde etwa 6 cm von dem einen Ende durch Zusammenfallenlassen und Ausziehen bis auf etwa den halben inneren Durchmesser verengt.

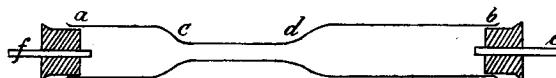


Fig. 1.

Der schmale Teil *cd* des Rohres (Fig. 1), ca. 15 cm lang, wurde mit Palladiumasbest lose gefüllt und letzterer bei *c* durch einen kleinen durchbohrten Tonpropfen in seiner Lage, gegen gelegentliche Verschiebungen nach *ac* hin, festgehalten. Diese Verjüngung des Verbrennungsrohres machte, indem sie einsteils die Berührungsduer des Gasgemisches mit der Kontaktsubstanz verlängerte und anderenteils eine bessere Vermischung der aus dem breiteren Teil *db* eintretenden

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1590, 2861 [1897]; **38**, 3729 [1905]; **39**, 1623 [1906]. — Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge Bd. IV [1899]. — Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 525 [1902]; **42**, 417 [1903]; **45**, 26 [1906]. — Referate: Chem. Zentralblatt **1904**, I, 690; **1905**, I, 627, II, 917, 1463; **1906**, I, 868, 1507.

²⁾ Näheres bei A. Classen, Ausgewählte Methoden d. analyt. Chem. Bd. II, 73 [1903].

Dämpfe mit dem Sauerstoff begünstigte, den Grad der Vollständigkeit der Verbrennungen viel unabhängiger von kleinen Unregelmäßigkeiten in der Verdampfung der zu verbrennenden Substanz, was besonders bei flüchtigeren Stoffen ins Gewicht fiel. Bei wenig flüchtigen oder unter allmählicher Zersetzung sich verflüchtigenden Stoffen war diese Verengung des Rohres entbehrlich, und wir erhielten gute Resultate auch im unverengten Rohr, wobei dann dieselbe Menge Palladiumasbest etwa 6 cm des Rohres einnahm. In Hinsicht einer allgemeinen Verwendbarkeit des Verbrennungsrohres ist die beschriebene Einengung jedoch durchaus zweckentsprechend.

In db (25 cm lang) befand sich das Porzellanschiffchen mit der zu verbrennenden Substanz. Das Röhrchen e , welches in den durchbohrten Gummistopfen eingesetzt war, stand in Verbindung mit einem Sauerstoffgasometer, aus welchem der Sauerstoff je eine Wulffsche Flasche mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure, ferner ein Natronkalkrohr und Chlorcalciumrohr, bevor er ins Rohr e eintrat, passierte. Das durch den Gummistopfen bei a führende Röhrchen f stand in unmittelbarer Verbindung mit den zu wägenden Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure. Der Teil cd lag in einer zur Schonung des Glases mit Asbestpapier ausgelegten Eisenrinne und wurde mit einem das Glas nicht berührenden, gewölbten Eisendach überdeckt. Ebensolche Eisenrinne und Eisendach wurden für den Teil db bereit gehalten. Der Teil cd wurde stets mit Hilfe eines Teclu-Schlitzbrenners (mit 10 cm langem Schlitz), welcher in einer Entfernung von 4—5 cm unter der Eisenrinne stand und dieselbe bei beginnender Rotglut hielt, erhitzt. Im übrigen erfolgte die Aufstellung der Verbrennungsrohre in der von M. Dennstedt angegebenen Weise.

Vor Beginn einer Verbrennung wurde der Teil cd des Rohres und bei untergelegter Eisenrinne auch db mäßig erhitzt und durch das Rohr trockner reiner Sauerstoff durchgeleitet oder ebensolche Luft mit dem Aspirator 10 Minuten lang hindurchgesogen. Unterdessen wurden die mit reinem Sauerstoff gefüllten Absorptionsapparate gewogen. Nach Wiederabkühlung des Rohres wurde in db , nach kurzem Lüften des Korkes bei b , das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz hineingeschoben, bei f die Absorptionsapparate angeschlossen, ein Sauerstoffstrom von 10—15 Blasen pro 5 Sekunden in den Wulffschen Flaschen¹⁾ in Gang gesetzt und die Kontaktsubstanz in cd in der angegebenen Weise erhitzt. Das Erwärmen des Rohrteiles db mit dem Schiffchen richtet sich natürlich nach der Natur der zu verbrennenden Substanz. Handelt es sich um wenig flüchtige oder

¹⁾ Rohrweite an den Wulffschen Flaschen = 4 mm.

unter Zersetzung sich allmählich verflüchtigende Stoffe, so wird das Schiffchen vor allem näher an die Kontaktsubstanz geschoben, die Eisenrinne unter *d b* gelassen und die Erhitzung dieses Rohrteiles in der von M. Dennstedt beschriebenen Weise¹⁾, unweit von *b* beginnend und langsam vorwärtsschreitend, zuletzt unter eventuellem Auflegen des Eisendaches und starkem Erhitzen der ganzen Eisenrinne, bis alles verflüchtigt ist, bewerkstelligt. Bei leicht flüchtigen (festen) Substanzen wird das Schiffchen weiter von der Kontaktsubstanz aufgestellt und das Rohr ohne die Eisenrinne mit einer kleinen, das Verbrennungsrohr nicht berührenden Flamme unter allmählichem Vorrücken erhitzt. Dabei ist noch darauf zu achten, daß zwischen dem Schiffchen und *d* keine Kondensationen stattfinden; letzteres wird leicht erreicht, wenn dieser Teil des Verbrennungsrohres durch ein kleines, das Rohr auch nicht berührendes Flämmchen heiß gehalten wird. Ein bequemes Verfolgen und Regeln der Verdampfungs-Geschwindigkeit bei leichtflüchtigen Stoffen wurde in der Weise erreicht, daß im Rohr zwischen Schiffchen und *d*, etwa 2 cm vom Schiffchen entfernt, ein erbsengroßes Stückchen Palladiumasbest (»Asbestlöckchen«) gelegt wurde. Bei langsamer und gleichmäßiger Verdampfung der Substanz im Schiffchen zeigte dieses »Asbestlöckchen« ganz schwaches Glühen, leuchtete aber jedesmal mehr oder weniger hell auf bei zu raschem Verdampfen. Ein gesondertes Erhitzen dieses Löckchens war nicht erforderlich. Nach dem Verschwinden der Substanz resp. der Kohle im Schiffchen ist noch 5 Minuten mit dem Durchleiten des Sauerstoffs fortzufahren, um die vom Palladium möglicherweise zurückgehaltene Kohle zu verbrennen. Endlich läßt man unter langsamem Abkühlen des Rohres noch etwa 5—10 Minuten Sauerstoff durchstreichen, um die Reste von Kohlensäure und Wasser in die Absorptionsapparate zu schaffen²⁾. Die Verbrennung ist beendet, und die Vorrichtung ist zu einer neuen Verbrennung, ohne erneutes Vortrocknen, bereit.

In bezug auf das zu verwendende Porzellanschiffchen für die zu verbrennende Substanz ist zu bemerken, daß sich im Interesse einer langsamten Verbrennung resp. Vergasung am besten ein langes, schmales Schiffchen eignet. Bei unseren Versuchen kam ein 12.5 cm langes und 7 mm breites Schiffchen bei allen Verbrennungen zur Ver-

¹⁾ Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 529 u. ff. [1902].

²⁾ Natürlich kann letzterer Sauerstoffstrom, wie auch derjenige zum Vortrocknen des Rohres, durch reine trockne Luft ersetzt werden, und kommen dann die Absorptionsapparate mit Luft gefüllt zur Wägung.

wendung. Bei Substanzen, welche vor der Verdampfung schmelzen, muß dafür Sorge getragen werden, daß die geschmolzene Masse sich nicht wegen etwaiger geneigter Lage des Verbrennungsrohres an einem Ende des Schiffchens mehr ansamme, sondern im Schiffchen gleichmäßig verteilt bleibe, was ja nicht schwer zu erreichen ist; ferner wird die geschmolzene Substanz leicht von der Flamme weiter getrieben, man muß daher besonders vorsichtig zu Werke gehen. Gute Dienste dürften in diesen Fällen die von E. Murmann empfohlenen Schiffchen mit Querwänden¹⁾ leisten, besonders auch noch bei leicht verpuffenden Substanzen. Wir hatten vorläufig solche Schiffchen nicht zur Hand²⁾.

Beleganalysen.

Wasserfreie Oxalsäure. Verbrennung im Rohr ohne Verengung. Dauer der Verbrennung 25—30 Minuten.

	% C	% H
Berechnet für $C_2H_2O_4$	26.66	2.24
Gefunden in 0.1849 g	26.58	2.30
» » 0.2256 »	26.68	2.22
» » 0.1719 »	26.64	2.30
» » 0.2301 »	26.66	2.28.

Rohrzucker. Verbrennung wie bei Oxalsäure. Verbrennungsdauer 30 Minuten.

	% C	% H
Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	42.08	6.48
Gefunden in 0.1991 g	42.14	6.40
» » 0.1809 »	42.09	6.51
» » 0.1812 »	42.00	6.47
» » 0.1992 »	42.09	6.47.

Naphthalin. Schmp. 80°. Es wurden 2 Reihen von Verbrennungen ausgeführt: 1. im Rohr ohne Verengung, mit 6 cm langer Palladiumasbestschicht und 2. im Rohr mit Verengung, mit 15 cm langer Palladiumasbestschicht. Die Verdampfung erfolgte ohne Eisenrinne unter *ab* (Fig. 1), bei vorgelegtem »Asbestlöckchen«. Verbrennungsdauer im zweiten Fall 40 Minuten.

¹⁾ Ztschr. für analyt. Chem. **36**, 380 [1897].

²⁾ Eine gelegentlich versuchte Verbrennung von Naphthalin unter Verteilung der Substanz auf mehrere kleine Schiffchen ermöglichte eine bequeme, langsame Verdampfung, doch erforderte natürlich dann die ganze Verbrennung, weil jedes Schiffchen besonders bis zum Schmelzen des Naphthalins vorgewärmt werden mußte, viel mehr Zeit als sonst.

Berechnet für C₁₀H₈ 93.71 % C und 6.29 % H.

	1.	% C	% H	2.	% C	% H
Gefunden in				0.1502 g	93.68	6.42
»	0.1415 g	93.71	6.32	0.1669 »	93.59	6.33
»	0.1495 »	93.64	6.38	0.1490 »	93.70	6.35
»	0.1699 »	93.38	6.33	0.1461 »	93.73	6.33
»	0.1660 »	93.62	6.33	0.1489 »	93.74	6.38
»	0.1593 »	93.48	6.31	0.1583 »	93.69	6.38
Mittelwert	93.56	6.34		Mittelwert	93.69	6.36

Mittlere Abweichung vom

Mittelwert ohne Rücksicht

auf das Vorzeichen: 0.11 0.22 0.04 0.03.

Wie aus der mittleren Abweichung vom Mittelwert bei C ersichtlich, haben im zweiten Fall, also bei Verwendung eines Rohres mit Verengung, geringe Unregelmäßigkeiten in der Verdampfung bzw. kleine Verpuffungen einen etwa 3-mal geringeren Einfluß auf das Resultat der Analyse als bei Verwendung einer unausgezogenen Röhre. Der beständige kleine Mehrbetrag an H röhrt offenbar von aus den Gummischläuchen und -korken stammendem Wasser, worauf M. Dennstedt schon aufmerksam gemacht hat¹⁾. Bei unseren Analysen war für besondere Trocknung der Gummikorken nicht gesorgt worden.

Stickstoffhaltige Substanzen.

Damit die geringen Mengen von Stickoxyden, welche sich beim Verbrennen von stickstoffhaltigen Substanzen mit Palladiumasbest bilden, in der schon erprobten Weise durch Bleihyperoxyd²⁾ zurückgehalten werden, wurde ein Verbrennungsrohr verwandt, dessen vorderer, vor der Asbestschicht liegender Teil *ac* (Fig. 1) 25 cm lang war. Das Bleihyperoxyd wurde, auf zwei kleine Schiffchen verteilt, in diesem Rohrteil untergebracht. Letzterer Rohrteil lag ebenfalls in einer mit Asbestpapier gefütterten Eisenrinne und wurde von einem Eisendach überdeckt; die Temperatur des Rohres wurde zwischen 200° und 300° gehalten³⁾. Vor der Verbrennung mußte jetzt das Rohr jedesmal getrocknet werden, wobei der die Schiffchen mit Bleihyperoxyd enthaltende Teil auf etwa 200° erhitzt werden mußte, da erst dann das Bleihyperoxyd seine Feuchtigkeit vollständig verlor. Die ganze Verbrennung wurde wie schon beschrieben geleitet.

¹⁾ Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 528 [1902]. — Chem. Zentralblatt **1904**, I, 690.

²⁾ M. Dennstedt u. F. Hassler, Ztschr. für analyt. Chem. **42**, 417 [1903].

³⁾ Die zu diesem Zweck erforderliche Flammengröße und Entfernung wurde durch einen blinden Versuch, bei welchem durch den Kork bei *a* ein Thermometer eingeführt worden war, festgestellt.

Beleganalysen.

Benzamid. Rohr ohne Verengung. Verbrennungsdauer ca. 40 Minuten.

	% C	% H
Berechnet für C ₆ H ₅ .CO.NH ₂	69.37	5.83
Gefunden in 0.1341 g	69.33	6.08
» » 0.1184 »	69.29	6.08
» » 0.1400 »	69.31	5.96
» » 0.1392 »	69.30	5.94
» » 0.1496 »	69.42	6.10
» » 0.1377 »	69.34	6.07
» » 0.1775 »	69.22	5.86
» » 0.1526 »	69.31	5.99.

Oxamäthan. Rohr ohne Verengung. Verbrennungsdauer ca. 50 Minuten.

	% C	% H
Berechnet für CO(NH ₂).CO.OC ₂ H ₅	40.99	6.03
Gefunden in 0.1925 g	40.97	6.15
» » 0.1558 »	40.95	6.08
» » 0.1689 »	40.96	6.15.

Schwefelhaltige Substanzen.

Die Einrichtung des Verbrennungsrohres war ebenso, wie sie oben für die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen beschrieben ist. Gearbeitet wurde im Rohr mit Verengung. Zur Absorption der Schwefel- und schwefeligen Säure wurde chemisch reines Bleihyperoxyl, welches auf 2—3 kleine Porzellanschiffchen verteilt wurde, verwandt. Das erste Schiffchen wurde möglichst nahe an die Kontaktsubstanz herangeschoben, bis auf etwa 3 cm von c (Fig. 1). Die Schiffchen wurden bei einer Temperatur von 300—350° gehalten. Auch hier war ein jedesmaliges Trocknen des Rohres wegen des Bleihyperoxydes in der angegebenen Weise erforderlich. Nach beendeter Verbrennung wurde das Bleihyperoxyl der Porzellanschiffchen ca. 2 Stunden mit 5-prozentiger Natriumcarbonatlösung in der Schüttelmaschine geschüttelt und die Schwefelsäure im aliquoten Teil der Lösung ($\frac{4}{5}$ der ganzen Lösung) mit Bariumchlorid gefällt¹⁾. Nach dem Glühen wurde das Bariumsulfat wiederholt mit verdünnter Salzsäure, bis das Gewicht desselben nicht mehr abnahm, ausgewaschen.

Beleganalysen.

Bariumdithionat, BaS₂O₆ + 2H₂O, wurde umkristallisiert und durch Glühen und Wägen des zurückbleibenden Bariumsulfats geprüft.

¹⁾ Vergl. M. Dennstedt, Ztschr. für analyt. Chem. **41**, 535 [1902].

$\text{BaS}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ gibt laut Rechnung $19.20\% \text{ SO}_2 = 9.61\% \text{ S}$, Diff.
 Erhalten aus 0.2735 g $\text{BaS}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ 19.28 » » = 9.65 » » + 0.04
 » » 0.2601 » » » 18.98 » » = 9.50 » » - 0.11
 » » 0.2588 » » » 19.06 » » = 9.54 » » - 0.07.

Sulfocarbanilid.

Berechnet für $\text{CS}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2$, 14.05 % S, Diff.
 Gefunden in 0.1576 g 13.96 » » - 0.09
 » » 0.1678 » 14.04 » » - 0.01
 » » 0.1696 » 14.04 » » - 0.01.

Versuche, in Substanzen, welche gleichzeitig N und S enthalten, neben dem S zugleich auch C und H zu bestimmen, sind vorläufig daran gescheitert, daß hierbei wohl die Schwefelsäure, nicht aber die Stickoxyde, welche daher in die Absorptionsapparate gelangten, vom Bleihyperoxyd festgehalten wurden.

Dorpat, Chem. Universitätslaboratorium, im Juni 1907.

449. Julius Schmidt und Richard Schall: Über Dihydrocarbazol.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Hydrierungsprodukte des Carbazols gewinnen neuerdings mehr Interesse, da das Carbazol in der Pyrrolgruppe als das Analogon des Phenanthrens zu betrachten ist und der hydrierte Pyrrolkern in verschiedenen wichtigen Alkaloiden nachgewiesen worden ist.

Von den Hydroderivaten des Carbazols ist bisher ein Tetrahydrocarbazol (III) und ein Hexahydrocarbazol (IV) zuerst von Graebe und Glaser¹⁾ beschrieben worden. Mit dem Tetrahydrocarbazol hat sich dann weiter Zanetti²⁾ beschäftigt.

Die Reduktion des Carbazols mit Natrium und siedendem Amylalkohol lieferte uns außer dem von Zanetti (loc. cit.) auf dem gleichen Wege bereits hergestellten Tetrahydrocarbazol noch das bisher unbekannt gebliebene Dihydrocarbazol von der Formel II.

Somit sind nunmehr die Hydrierungsprodukte des Carbazols bis zum Hexahydrocarbazol lückenlos bekannt, und man kann das Ergeb-

¹⁾ Graebe und Glaser, Ann. d. Chem. **163**, 352 [1872].

²⁾ Zanetti, diese Berichte **26**, 2006 [1893]; **27**, Ref. 798 [1894].