

$\text{BaS}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ 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.

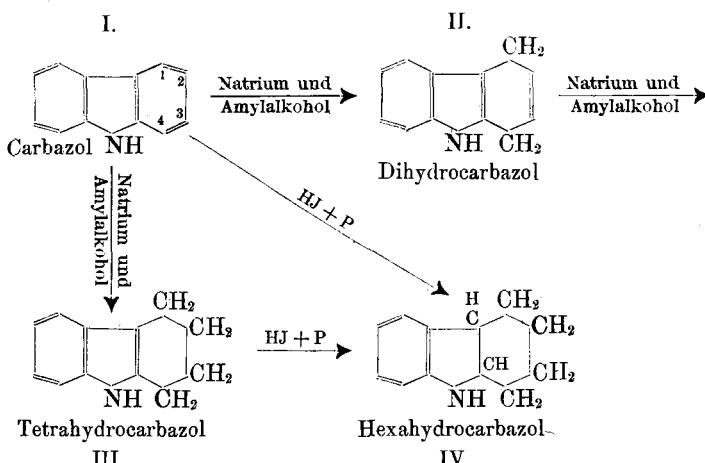
Die Reduktion des Carbazols mit Natrium und siedendem Amylalkohol lieferte uns außer dem von Zanetti (loc. cit.) auf dem gleichen Wege bereits hergestellten Tetrahydrocarbazol noch das bisher unbekannt gebliebene Dihydrocarbazol von der Formel II.

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].

nis der bisherigen Hydrierungsversuche durch das folgende Schema veranschaulichen:



Wir haben das Dihydrocarbazol einem näheren Studium unterzogen und insbesondere Derivate hergestellt, welche dessen Unterscheidung vom Carbazol mit Sicherheit gestatten. Das Dihydrocarbazol ist nämlich dem Carbazol im Aussehen und in den physikalischen Konstanten — Schmelz-, Siedepunkt usw. — recht ähnlich, und man kann aus dieser Ähnlichkeit, die sich auch auf das chemische Verhalten erstreckt, mit Sicherheit schließen, daß die beiden Wasserstoffatome nicht in den Pyrrolkern, sondern in einen Benzolkern des Carbazols eingetreten sind. Wäre nämlich das erstere der Fall, so würde das Dihydrocarbazol zum Carbazol im gleichen Verhältnis stehen, wie das Pyrrolin zum Pyrrol; dies trifft aber keineswegs zu. Im Gegenteil zeigt das Dihydrocarbazol ebensowenig ausgeprägte basische Eigenschaften wie das Carbazol selbst. Außerdem stimmen auch die übrigen Eigenschaften des Dihydrocarbazols sehr wohl damit überein, daß die beiden Wasserstoffatome in einen der beiden Benzolkerne eingetreten sind, daß es also zum Carbazol im gleichen Verhältnis steht, wie das Dihydrobenzol zum Benzol. Berücksichtigt man ferner die Thielesche Theorie über konjugierte Systeme von Restvalenzen, so ist anzunehmen, daß an dem System konjugierter Doppelbindungen 1, 2, 3, 4 (s. Formel I) die Addition der Wasserstoffatome an den Enden 1 und 4 erfolgt, so daß man für das Dihydrocarbazol zur Formel II gelangt.

Daß das Dihydrocarbazol leicht unter Abspaltung von Wasserstoff in Carbazol zurückverwandelt wird, steht mit dieser Formel II

in bestem Einklang, da man ja in den letzten Jahren wiederholt nachgewiesen hat, daß dihydrierte aromatische Systeme sich mit großer Leichtigkeit in die echt aromatischen zurückverwandeln.

Zur sicheren *Unterscheidung des Dihydrocarbazols vom Carbazol* eignet sich besonders seine Nitrosoverbindung. Während das Nitrosodihydrocarbazol goldgelbe Nadeln bildet, die bei 72—73° unter lebhafter Zersetzung schmelzen, bei langsamem Erhitzen aber schon bei ca. 50° verändert werden, schmilzt das Nitrosoderivat des Carbazols bei 82°, und zersetzt sich noch nicht bei 100°.

Auch die Pikrate von Dihydrocarbazol und Carbazol zeigen deutliche Unterschiede. Dihydrocarbazolpikrat bildet braunrote Nadeln, welche, unter Erweichen von 165° an, bei 179—180° schmelzen. Carbazolpikrat krystallisiert in feurig-roten Nadeln und schmilzt bei 186—187°.

Von den vier Verbindungen, Carbazol, Dihydrocarbazol, Tetrahydrocarbazol und Hexahydrocarbazol, zeigen die drei ersten keine bemerkenswerten *physiologischen Wirkungen*. Das letztere dagegen besitzt schwach anästhesierende Eigenschaften.

Darstellung und Eigenschaften des Dihydrocarbazols.

25 g Carbazol werden in einem 2-Literkolben, der mit einem langen, weiten Rückflußkühler verbunden ist, in 1 l Amylalkohol vom Sdp. 128—132° gelöst¹⁾, und zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung trägt man allmählig 30 g Natrium ein, so, daß etwa 2—3 Stunden dafür erforderlich sind.

Die noch heiße amylalkoholische Lösung wird in 2 l kalten Wassers eingegossen, und das Flüssigkeitsgemisch unter zeitweiligem Durchröhren 10—12 Stunden stehen gelassen, so daß vollständige Zersetzung des Natriumamylates stattfindet. Die Flüssigkeitsschichten werden getrennt, und die Krystalle, die sich aus der amylalkoholischen Lösung ausgeschieden haben, abfiltriert. Sie bestehen vorwiegend aus Carbazol und können bei einem neuen Reduktionsversuch wieder Verwendung finden.

Das amylalkoholische Filtrat wird auf 200 ccm eingedampft; beim Erkalten scheiden sich 8—10 g ziemlich reines Dihydrocarbazol ab, welches bei ca. 220° schmilzt. Das Filtrat davon enthält neben Dihydrocarbazol noch Tetrahydrocarbazol und andere Nebenprodukte, so daß sich seine Aufarbeitung nicht lohnt.

Es ist notwendig, die eben geschilderten Versuchsbedingungen genau einzuhalten, da man sonst als Reaktionsprodukte Gemische von

¹⁾ Es ist unbedingt nötig, daß man Amylalkohol von dem angegebenen Siedepunkt verwendet. Wird ein Präparat von wesentlich niedrigerem Siedepunkt verarbeitet, so bleibt die Hauptmenge des Carbazols unangegriffen. Benutzt man hingegen Amylalkohol von höherem Siedepunkt, so geht die Hydrierung weiter und es resultiert vorwiegend Tetrahydrocarbazol.

Carbazol, Di- und Tetrahydrocarbazol erhält, die kaum zu entwirren sind.

Zur Reinigung krystallisiert man das so erhaltene Produkt wiederholt aus Toluol um, bis der Schmp. bei 228—229° konstant bleibt. Man erhält so glänzend-weiße Blättchen, die allerdings, wie die Analyse zeigt, nicht frei von Carbazol sind. Es ist aber nicht möglich diese letzten Mengen zu entfernen, da der Schmelzpunkt des Präparates, wie erwähnt, bei 228° konstant bleibt, während der des reinsten Carbazols bei 245—246° liegt. Es besteht die Vermutung, daß das Dihydrocarbazol mit dem Carbazol Mischkristalle bildet. Zu den unten angeführten Analysen wurde ein Präparat benutzt, das wiederholt aus Toluol umkrystallisiert war, und bei 228° schmolz.

0.2508 g Sbst.: 0.7854 g CO₂, 0.1334 g H₂O. — 0.2453 g Sbst.: 0.7678 g CO₂, 0.1303 g H₂O.

Carbazol = C₁₂H₉N. Ber. C 86.22, H 5.38, N 8.40.

Dihydrocarbazol = C₁₂H₁₁N. » 85.16, » 6.56, » 8.28.

Mischkristalle aus beiden = C₁₂H₉N. C₁₂H₁₁N. » 85.66, » 6.01, » 8.33.

Gef. » 85.41, » 5.96.

» » 85.36, » 5.96.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer verdrängten 0.2342 g Sbst. bei 20° und 736.64 mm 38 ccm Luft.

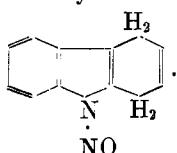
C₁₂H₁₁N. Ber. Mol.-Gew. 167. Gef. Mol.-Gew. 159.8.

Das Dihydrocarbazol bildet, wie erwähnt im reinen Zustand weiße Blättchen vom Schmp. 229° und vom Sdp. 337—338° uncorr.

Die physikalischen Konstanten liegen also ziemlich nahe bei denen des Carbazols, was nicht überrascht, wenn man die Konstanten anderer cyclischer Verbindungen mit denen ihrer Dihydroderivate vergleicht. Auch in den sonstigen Eigenschaften, also in der Löslichkeit etc. zeigt das Dihydrocarbazol große Ähnlichkeit mit dem Carbazol. Wie dieses ist es so schwach basisch, daß seine Salze auch die mit starken Mineralsäuren in wässriger Lösung vollständig dissoziieren.

Am besten geeignet zur Unterscheidung beider Verbindungen sind deren Nitrosoderivate.

Nitroso-dihydrocarbazol,



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in ähnlicher Weise wie diejenige des Nitrosocarbazols durch Gräbe.

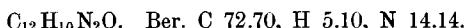
1.5 g Dihydrocarbazol werden in einem Gemisch von 30 ccm Äther und 30 ccm 30-prozentiger Essigsäure suspendiert, und im Scheidetrichter unter

Kühlung mit fließendem Wasser und häufigem Umschütteln allmählich mit 5 g festem Natriumnitrit versetzt. Nachdem die ganze Nitritmenge eingesetzt ist, liegen zwei klare Flüssigkeitsschichten vor. Man trennt die tiefgelbe Ätherschicht von der Essigsäure, und wäscht die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat, bis alle Essigsäure neutralisiert ist. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Chlorcalcium wird der Äther bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum weggedampft.

Es hinterbleibt eine goldgelbe Krystallmasse, die wegen ihrer leichten Zersetlichkeit nicht umkristallisiert werden kann. Zur Reinigung wird sie in wenig kaltem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung wieder mit Wasser gefällt.

Man erhält so das Nitrosoderivat in mikroskopisch kleinen, verfilzten, goldgelben Nadeln, welche beim Erhitzen von 65° an erweichen und dann unter lebhafter Zersetzung bei 72—73° schmelzen.

0.2000 g Sbst.: 0.5399 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.2961 g Sbst.: 38.5 ccm N (18°, 730 mm).



Gef. » 72.90, » 4.78, » 14.35.

Das Nitrosodihydrocarbazol unterscheidet sich vom Nitrosocarbazol nicht nur durch seinen um 10° niedrigeren Schmelzpunkt, sondern vor allem dadurch, daß es viel leichter zersetzt ist, wie dieses. Während man das Nitrosocarbazol mit Wasser kochen kann, ohne daß es merkliche Zersetzung erleidet, und gut durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol reinigen kann, zersetzt sich das Nitrosodihydrocarbazol schon beim Erwärmen mit Alkohol auf ca. 50° unter lebhafter Gasentwicklung und Rückbildung von Carbazol. Es zeigt sich eben hier die ausgesprochene Neigung partiell hydrierter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen überzugehen.

Ein Acetylinderivat des Dihydrocarbazols konnte nicht erhalten werden, denn unter gelinden Bedingungen tritt beim Behandeln des Dihydrocarbazols mit Essigsäureanhydrid eine Acetylierung überhaupt nicht ein, und beim Erhitzen des Dihydrocarbazols mit Essigsäureanhydrid am Rückflußküller oder im geschlossenen Rohr wird es schon wieder dehydriert, so daß man als Reaktionsprodukt das bereits bekannte Acetylinderivat des Carbazols vom Schmp. 69° erhält.

Auch ein Benzoylinderivat des Dihydrocarbazols konnte nicht erhalten werden, weder nach der Methode von Schotten-Baumann, noch nach der von Claisen durch Erhitzen des Dihydrocarbazols in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat.

Pikrat des Dihydrocarbazols, C₁₂H₁₁N, C₆H₂(OH)(NO₂)₃.

Es wurde hergestellt durch Vermischen der heiß gesättigten Lösungen von 1 g Dihydrocarbazol mit 1 g Pikrinsäure in absolutem, sorgfältig von Wasser befreitem Benzol. Da das Salz leicht dissoziert,

ist es nicht möglich, es in alkoholischer oder in feuchter, benzolischer Lösung frei von Pikrinsäure zu erhalten.

Beim Erkalten der heißen Benzollösung scheidet sich das Dihydrocarbazolpikrat in braunroten Nadeln aus; es wird abfiltriert, mit absolutem Benzol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die so erhaltenen braunroten Krystalle schmelzen, unter Erweichen von 165° ab, bei $179-180^{\circ}$.

0.2333 g Sbst.: 0.4694 g CO₂, 0.0802 g H₂O.
 $C_{18}H_{14}N_4O_7$. Ber. C 54.27, H 3.55.
 Gef. » 54.87, » 3.85.

Das unter genau gleichen Bedingungen aus reinstem Carbazol hergestellte Pikrat krystallisiert in feurig roten Nadeln, welche scharf bei $186-187^{\circ}$ schmelzen. Die beiden Pikrate sind in ihrer Farbe so deutlich verschieden — dunkelbraunrot und zinnoberrot —, daß man sie schon auf Grund ihres Aussehens von einander unterscheiden kann.

Reduktion des Dihydrocarbazols zu Tetrahydro- und Hexahydrocarbazol.

Daß das Dihydrocarbazol leicht zu Tetrahydrocarbazol reduziert wird, geht schon daraus hervor, daß bei der Darstellung von Dihydrocarbazol nur eine bestimmte Natriummenge angewandt werden darf. Geht man über dieses Maß hinaus, so resultiert nur Tetra- und kein Dihydrocarbazol. Die Reduktion des Dihydrocarbazols zu Hexahydrocarbazol vollzieht sich leichter, wie diejenige des Carbazols zu Hexahydrocarbazol. Während man, um letzteres zu erhalten, das Carbazol mit Jodwasserstoff und Phosphor auf mindestens 200° erhitzen muß, genügt es, das Dihydrocarbazol unter sonst gleichen Bedingungen auf $150-160^{\circ}$ zu erhitzen.

Stuttgart. Laboratorium für allgemeine Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

450. Franz Sachs und Wladimir Brunetti: Über einige neue Derivate des 2,4-Dinitrobenzaldehyds.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

Die mittels des *o*, *p*-Dinitrobenzaldehyds erhältlichen Benzyliden-derivate aromatischer Amine zeichnen sich durch gutes Krystallisationsvermögen und Schwerlöslichkeit aus. Wir haben deshalb diesen Aldehyd dazu benutzt, weitere charakteristische Derivate der Amino-