

Zusatz von Petroläther aber fest wird. Sie schmilzt, wenn man die Operation 2-mal wiederholt, bei 110°.

Von den Salzen kann das Pikrat gut krystallisiert erhalten werden: es fällt in ätherischer Lösung sofort fest aus, und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210–212°.

#### **417. Julius v. Braun und Heinrich Ritter: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, V.: Der Carbazol-Komplex.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Die katalytische Reduktion des Carbazols, die vor 14 Jahren von Padoa und Chiaves<sup>1)</sup> mit Nickel unter Anwendung höheren Druckes und höherer Temperatur durchgeführt worden ist, lieferte den beiden Forschern der Hauptsache nach eine Verbindung, die sie — ohne freilich einen exakten Konstitutionsbeweis erbringen zu können — als  $\alpha, \beta$ -Diäthyl-indol auffaßten und daneben in minimaler Menge einen zweiten Körper, in dem sie das Vorhandensein des unveränderten Carbazol-Ringsystems vermuteten. Diese Ergebnisse sind so lückenhaft, daß sie eine Neuuntersuchung dringend verlangen, und wir haben uns ihr unterzogen, nachdem die italienischen Forscher seit 1908 nicht mehr zu dem von ihnen angeschnittenen Thema zurückgekehrt sind.

Unsere Arbeitsweise war die in unseren bisherigen Publikationen<sup>2)</sup> beschriebene und bot gegenüber der Arbeitsweise von Padoa und Chiaves den großen Vorteil, daß wir imstande waren, energisch zu rühren. Trotzdem war es uns nicht möglich, auch bei Anwendung von Temperaturen bis 260° und von Drucken bis 30 Atm. dem Carbazol selber Wasserstoff in nachweisbarer Menge zuzuführen. Wenn auch unsere Carbazol-Präparate nicht nur durch Umkrystallisieren, sondern noch durch die Umwandlung in Carbazol-kalium und weiterhin durch Acetylierung und Verseifung der im Vakuum destillierten Acetylverbindung gereinigt waren, so halten wir es doch für wahrscheinlich, daß nur eine ganz geringe, auf den bisherigen Wegen nicht zu entfernende Verunreinigung des Carbazols die Hydrierung verhindert, und daß das Carbazol an sich gar nicht so besonders resistent der Wasserstoffzufuhr gegenüber ist. Denn die am Stickstoff alkylierten Carb-

<sup>1)</sup> R. A. L. [5] 16, II 762 [1908].

<sup>2)</sup> vergl. die drei voranstehenden Abhandlungen.

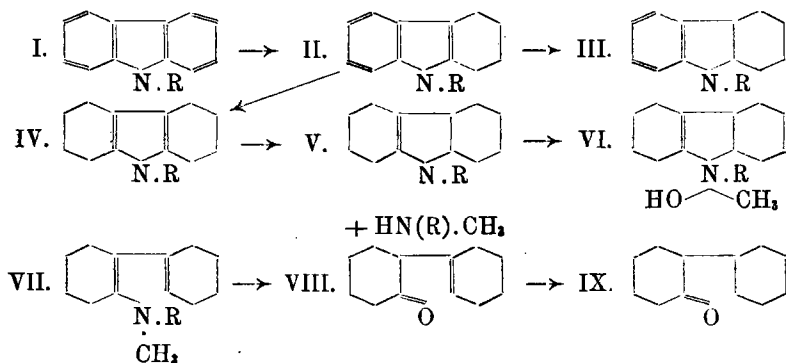
azole, bei deren Darstellung vielleicht die Spuren der im Carbazol enthaltenen Verunreinigung vernichtet werden, erwiesen sich als recht aufnahmefähig gegen Wasserstoff. Wir hoffen also, daß es uns noch gelingen wird, auch auf das Carbazol selber die Hydrierung zu übertragen, und möchten annehmen, daß sie in derselben Weise verlaufen wird, wie bei seinem bisher von uns untersuchten *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-Derivat.

Hier schlägt aber die Reduktion folgenden von den Beobachtungen von Padoa und Chiaves ganz abweichenden Weg ein. In erster Linie wird einer von den beiden Benzolkernen tetrahydriert; die so entstehenden Verbindungen II können zwar direkt nicht rein gefaßt werden, weil die restlose Abtrennung des ähnlich siedenden und ebenso schwach basischen, nicht hydrierten Ausgangsmaterials nicht möglich ist; wohl aber kann man sie fassen, wenn man dem bereits tetrahydrierten Benzolkern mit Zinn und Salzsäure noch zwei Atome Wasserstoff zuführt und dadurch die Basizität steigert. Die so gebildeten *N*-alkylierten Hexahydro-carbazole (III.), von denen die Methylverbindung schon früher aus Hexahydro-carbazol gewonnen worden war<sup>1)</sup>, bilden sich bei weiterer katalytischen Hydrierung der Tetrahydroverbindungen nicht; vielmehr greift der Wasserstoff den andern Benzolkern an, und es entstehen Basen (IV.), welche formal ganz den *C*-tetraalkylierten Pyrrolen entsprechen und auch in ihrem Verhalten weitgehend an diese Pyrrolverbindungen erinnern. Die interessanteste Seite ihres Verhaltens ist, soweit bisher untersucht, ihre Reduktion. Bekanntlich ist es bis heute noch unentschieden, ob bei der Reduktion des Pyrrols und seiner Derivate glatt eine Doppelbindung verschwindet, ohne daß sich die andere verschiebt, oder ob unter Verschiebung  $\Delta^2$ -Pyrroline entstehen. Das Verhalten der aus Carbazolen entstehenden Stoffe entscheidet im ersteren Sinne. Denn die aus ihnen mit Zinn und Salzsäure gebildeten, um 2 Atome Wasserstoff reicheren Verbindungen (V.), die ebensowenig wie die Pyrroline noch weitere 2 Atome Wasserstoff aufnehmen, spalten, wenn man ihre Jodmethylate mit Silberoxyd behandelt (VI.) und destilliert, den Stickstoffring auf und liefern Des-Basen (VII.), die schon bei kurzem Erwärmen mit Säuren den Stickstoff hydrolytisch als Dimethylamin resp. Methyl-äthyl-amin abgeben. Das setzt

<sup>1)</sup> Schmidt und Sigwart, B. 45, 1779 [1912]; v. Braun, Heider und Neumann, B. 49, 2613 [1916].

aber nach allem, was wir bisher wissen, voraus, daß sich<sup>1</sup> benachbart zum Stickstoff eine Doppelbindung befinden muß.

Die neben Dimethyl- resp. Methyl-äthyl-amin gebildete stickstoff-freie Verbindung (VIII.) ist das im Ring ungesättigte 2- $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-cyclohexanon und kann glatt zum 2-Cyclohexyl-cyclohexanon (IX.) hydriert werden. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, kann man also auf dem beschriebenen Wege das gesamte Kohlenstoffskelett des Carbazols in hydrierter Form herauschälen:



Die Untersuchung der interessantesten Glieder in der Reihe II.—IX., nämlich der pyrrol- und pyrrolin-ähnlichen tricyclischen Amine IV. und V. ist, zum Teil weil sie wegen deren Veränderlichkeit sehr große Schwierigkeiten bietet, zum Teil weil der eine von uns an der Weiterführung der Arbeit verhindert war, noch etwas unvollständig geblieben, und insbesondere haben wir das Verhalten der Di-tetramethylen-pyrrole bei der Oxydation einstweilen ohne ein abschließendes Ergebnis untersucht. Wir zweifeln nicht, daß auch nach dieser Richtung hin sich für die Pyrrol-Chemie durch Bearbeitung der neuen so leicht zugänglichen Körperklasse nicht uninteressante Resultate werden herauschälen lassen.

### Beschreibung der Versuche.

Das *N*-Methyl und das *N*-Äthyl-carbazol, die uns bereits im Zustande weitgehender Reinheit in dankenswerter Weise von der Direktion der Chemischen Fabrik L. Casella & Co. überlassen wurden, haben wir durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol und 2-maliges Überdestillieren im Vakuum vollends gereinigt. Der Sdp. der Methylverbindung liegt unter 12 mm bei 195°, der der Äthylverbindung unter 10 mm bei 190°.

Behandelt man *N*-Methyl-carbazol (ohne Lösungsmittel) im Rühr-Autoklaven mit Wasserstoff von 25 Atm. Druck, so findet erst bei 210—215° eine Absorption statt, diese verläuft dann aber recht schnell und verlangsamt sich erst, nachdem fast die gesamte berechnete Menge (8 At.) aufgenommen ist; bei 220 g Substanz wurden z. B. bei einem Versuch in der ersten Stunde 30 %, in der zweiten 26 %, in der dritten 22 % der für 8 Wasserstoffatome berechneten Menge aufgenommen; in der vierten Stunde waren es nur noch 8 %, und die weitere Aufnahme war fast gleich Null. Trotzdem im Ganzen eine fast 7 Atomen Wasserstoff entsprechende Menge verschluckt war, zeigte sich — und dasselbe gilt auch für unsere zahlreichen anderen Versuche —, daß noch rund  $\frac{1}{10}$  des Methyl-carbazols unverändert waren; wahrscheinlich wird ein kleiner Teil unter Perhydrierung weitgehend zersplittert — darauf weist der recht deutliche Geruch nach Ammoniak hin —, und die Produkte vergiften allmählich den Katalysator.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wird der mit Äther aufgenommene, filtrierte und abgeätherte Autoklaven-Inhalt — ein gelbes, ziemlich zähes Öl — mit 20-proz. Salzsäure ergiebig ausgeschüttelt, wobei das Oktahydro-methyl-carbazol (IV.) in Lösung geht (A), während das *N*-Methyl-carbazol und sein Tetrahydroderivat ungelöst zurückbleiben. Die beiden lassen sich weder durch Destillation, noch durch Krystallisation trennen, wohl aber gelingt eine Trennung auf Grund der Überführbarkeit des Tetrahydro-methyl-carbazols in das ausgesprochen basische Hexahydroprodukt: man kocht das Gemisch mit Zinn und Salzsäure, macht alkalisch, äthert aus und schüttelt die ätherische Lösung mit 20-proz. Salzsäure durch. Im Äther bleibt reines *N*-Methyl-carbazol (40—41 % der zur Hydrierung angewandten Menge); aus der Salzsäure setzt Alkali reines Hexahydro-methyl-carbazol (III.) vom Sdp.<sub>16</sub> 158—160° in Freiheit (32 % des Ausgangsmaterials): es wurde durch sein Pikrat vom Schmp. 142° und sein Jodmethylat vom Schmp. 187° identifiziert.

#### Oktahydro-*N*-methyl-carbazol (IV.)

wird aus seiner salzsauren Lösung mit Alkali in der Kälte als feste, nur von wenig Öl durchtränkte Krystallmasse in Freiheit gesetzt, welche sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt. Nach wenigen Tropfen Vorlauf geht fast alles unter 16 mm bei 176—178° als schwach gelbes Öl über, das in der Vorlage fast momentan zu

einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwas über 15 % des Ausgangsmaterials <sup>1)</sup>).

Die Base löst sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, etwas weniger leicht in Aceton, schwer in Äthyl- und namentlich in Methylalkohol. Aus letzterem krystallisiert sie in prachtvollen, silberglänzenden Blättern vom Schmp. 94°.

0.1295 g Sbst.: 0.3902 g CO<sub>2</sub>, 0.1184 g H<sub>2</sub>O. — 0.1023 g Sbst.: 6.6 ccm N (15°, 745 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 82.43, H 10.12, N 7.41.

Gef. » 82.20, » 10.23, » 7.49.

Die Verbindung ist, wie die Pyrrole im allgemeinen, an der Luft sehr wenig beständig. Sie färbt sich bald gelb, dann braun und zerfließt schließlich zu einer schmierigen, dunkelbraunen Masse. Wie die bisher bekannten C-tetraalkylierten Pyrrole<sup>2)</sup>, zeigt sie weder die Fichtenspan-, noch die Dimethylamino-benzaldehyd-Reaktion, und läßt sich, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht, nachdem sie in ziemlich konzentrierten Mineralsäuren gelöst worden ist, aus der Lösung unverändert wieder mit Alkali ausfällen. Dagegen konnte ein wohlcharakterisiertes Pikrat nicht erhalten werden. Mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung entsteht eine tiefblaugrüne Färbung, ohne daß sich ein Salz abscheidet; es findet vermutlich Oxydation statt. Jodmethyl ließ sich an die Base nicht anlagern.

Von Chromsäure und Permanganat, ja schon von Ferrichlorid, wird das Oktahydro-*N*-methyl-carbazol leicht angegriffen, aber es gelang uns noch nicht, die dabei entstehenden Produkte in einheitlicher und reiner Form zu fassen; wir werden auf diesen Teil unserer Versuche erst später, wenn sie zu einem durchsichtigen Ergebnis geführt haben werden, zurückkommen.

#### Dekahydro-*N*-methyl-carbazol (V.).

Recht glatt und mit verschiedenen Reduktionsmitteln kann man dem Oktahydro-*N*-methyl-carbazol Wasserstoff zuführen. Während sich bei der Reduktion der alkyltierten Pyrrole Zinkstaub in essigsaurer oder mineralsaurer Lösung besonders bewährt hat, fanden wir es bei unserer Verbindung am vorteilhaftesten, Zinn anzuwenden. Kocht man die Lösung der Base in der 10-fachen

<sup>1)</sup> Man kann selbstverständlich das bei der Reduktion gewonnene Gemisch von Carbazol- und Tetrahydrocarbazol-Verbindung zu einer zweiten Hydrierung benutzen, muß aber äußerst sorgfältig die in Spuren vorhandenen, niedriger siedenden Beimengungen durch mehrfache Destillation entfernen.

<sup>2)</sup> vergl. Willstätter und Asahina, A. 385, 195 [1911].

Menge 20-proz. Salzsäure mit der 4-fachen Menge Zinn — wobei von Zeit zu Zeit frische Säure zugesetzt wird —, so geht das Metall nach mehreren Stunden in Lösung, und es scheidet sich ein zähes, farbloses Öl, vermutlich das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes ab. Man setzt carbonat-freies Alkali zu, äthert aus und destilliert, wobei unter 15 mm bei 130—140° wenige Tropfen Vorlauf, bei 140—150° die Hauptmenge, bei 155—165° wenige Tropfen des unveränderten, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Ausgangsmaterials übergehen. Beim nochmaligen Fraktionieren der Hauptfraktion geht das meiste unter 12 mm bei 138—139° als farbloses, leicht bewegliches Öl über. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie.

0.2101 g Sbst.: 0.6309 g CO<sub>2</sub>, 0.2096 g H<sub>2</sub>O. — 0.1532 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 748 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 81.62, H 11.07, N 7.33.  
Gef. » 81.92, » 11.40, » 7.39.

Das Dekahydro-*N*-methyl-carbazol ist zum Unterschied von der Oktahydroverbindung flüssig und an der Luft beständig. Das Chlorhydrat konnten wir nur in öliger Form fassen; gut krystallisieren dagegen das Bromhydrat, Pikrat und Jodmethylat.

Das erstere ist spielend leicht löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, und schmilzt bei 202—204°.

0.1388 g Sbst.: 0.2929 g CO<sub>2</sub>, 0.0959 g H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g Sbst.: 0.0832 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>NBr. Ber. C 57.34, H 8.15, Br 29.36.  
Gef. » 57.57, » 7.73, » 29.21.

Das Pikrat scheidet sich in Äther sofort fest ab und kommt aus Alkohol in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmp. 162° heraus.

0.1313 g Sbst.: 0.2620 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 54.27, H 5.76.  
Gef. » 54.44, » 6.03.

Das Jodmethylat endlich bildet sich quantitativ schon bei mehrstündigem Stehen der Komponenten in der Kälte, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 189°.

0.1277 g Sbst.: 0.0893 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>NJ. Ber. J 38.05. Gef. J 37.80.

Die einzige, im Dekahydro-*N*-methyl-carbazol noch vorhandene Doppelbindung äußert sich in der Unbeständigkeit der Base gegen Permanganat, dagegen ist ihr Additionsvermögen gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren — wie in den Pyrrolinen — gleich Null. Beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhält man lediglich das Bromhydrat des Ausgangsmaterials, mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird nur in sehr geringer Menge derselbe, sich krystallinisch an den Gefäßwandungen abscheidende, Körper gebildet, dessen Entstehung natürlich auf einen unbedeutenden Substitutionsvorgang zurückzuführen ist.

Auch gegen Wasserstoff-Aufnahme ist das Dekahydro-*N*-methyl-carbazol sehr resistent. Wiederholte Behandlung mit Zinn und Salzsäure, mit Natrium und Äthylalkohol, Natrium und Amylalkohol lassen das

Produkt völlig unverändert. Durch Palladiumchlorür angeregter Wasserstoff wird sowohl von der freien Base in methyllalkoholischer Lösung als auch vom Chlorhydrat in wäßriger Lösung zwar etwas verschluckt, aber mit so minimaler Geschwindigkeit, daß wir darauf verzichtet haben, auf diesem Wege und auch mit Hilfe von Platinmohr nach Willstätter das an sich kein weiteres Interesse bietende Dodekahydro-*N*-methyl-carbazol zu gewinnen.

## 2-Dimethylamino- $\Delta^{1,4}$ -dicyclohexenyl (VII.).

Wird das Jodmethylat des Dekahydro-*N*-methyl-carbazols mit Silberoxyd entjodet und destilliert, so erhält man eine unter 15 mm völlig konstant bei 148° siedende Base, welche fast farblos erscheint und um die Elemente des Jodwasserstoffs ärmer als das Ausgangsmaterial ist.

0.1439 g Sbst.: 0.4306 g CO<sub>2</sub>, 0.1443 g H<sub>2</sub>O. — 0.1638 g Sbst.: 9.6 ccm N (16°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 81.88, H 11.30, N 6.83.  
Gef. » 81.64, » 11.22, » 6.75.

Zu ihrer Charakteristik eignet sich gut das Pikrat, das im Gegensatz zum Dekahydro-*N*-methyl-carbazol erst ölig ausfällt, allmählich aber fest wird und dann aus Alkohol gut krystallisiert. Schmp. 157° (Mischprobe mit dem Pikrat des Dekahydro-*N*-methyl-carbazols: 136–137°).

Die hervorstechendste Eigenschaft der neuen Base ist ihre Unbeständigkeit. Läßt man sie, die frisch destilliert kaum einen Geruch zeigt, einige Zeit stehen, so tritt schwacher, aber unverkennbarer Geruch nach Dimethylamin auf. Der Umfang der hier erfolgenden Veränderung ist sehr gering und wird auch durch wäßriges Alkali nicht wesentlich vergrößert. Ganz anders wirken aber Mineralsäuren. Schon bei 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit z. B. der 20-fachen Menge 10-proz. Schwefelsäure wird die Veränderung, die sich durch Abscheidung eines säure-unlöslichen Öls bemerkbar macht, fast restlos zu Ende geführt, und wenn man Wasserdampf durchleitet, so verflüchtigt sich eine angenehm erfrischend und keton-artig riechende Flüssigkeit, die sich als einheitlich erweist und die Zusammensetzung des

## 2- $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-cyclohexanons (VIII.)

besitzt. Sie siedet unter 14 mm bei 137–139°, ist stickstoff-frei und entfärbt momentan Permanganat.

0.0799 g Sbst.: 0.2363 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 80.84, H 10.18.  
Gef. » 80.65, » 10.60.

Die Dichte  $d_4^{19}$  bestimmten wir zu 1.015, die Lichtbrechung  $n$  zu 1.515, woraus sich die Molekularrefraktion zu 52.87 ergibt, wäh-

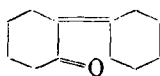
rend sich für ein einfach ungesättigtes Keton  $C_{12}H_{18}O$  52.92 berechnet.

Mit Semicarbazid tritt die Verbindung leicht zu einem Semicarbazon zusammen, das aus Alkohol gut krystallisiert und bei  $191^{\circ}$  schmilzt.

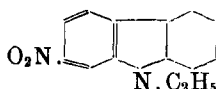
0.0936 g Sbst.: 14.8 ccm N ( $17^{\circ}$ , 737 mm).

$C_{13}H_{21}ON_3$ . Ber. N 17.87. Gef. N 18.05.

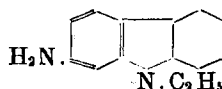
Die angeführten Eigenschaften lassen das Keton als sicher verschieden vom Selbstkondensationsprodukt des Cyclohexanons erscheinen, das von Wallach eingehend untersucht worden ist<sup>1)</sup> und für welches  $d_4^{18} = 1.005$ ,  $n_D^{18} = 1.5082$ , Schmp. des Semicarbazons =  $179-181^{\circ}$  gefunden wurden. Neben der nächstliegenden und durch die Ergebnisse der Oxydation gestützten Auffassung, daß dieses Selbstkondensationsprodukt der Formel X. eines 2-Cyclohexyliden-cyclohexanons entspricht, hat Wallach dafür auch noch die Formel VIII., und zwar wegen der verhältnismäßig geringen Lichtbrechung und wegen des Verhaltens der Verbindung bei der Reduktion mit in Betracht gezogen, ohne sich indessen endgültig in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden. Die Verschiedenheit unserer Verbindung vom Wallachschen Keton macht es so gut wie sicher, daß letzteres tatsächlich die semicyclische Bindung enthält, während das aus dem *N*-Methyl-carbazol gewonnene Produkt im Ring ungesättigt ist.



X.



XI.



XII.

Wie das Wallachsche Keton läßt sich auch unser Präparat in methylalkoholischer Lösung leicht mit Wasserstoff und einer Spur Palladiumchlorür an der Doppelbindung reduzieren, und man erhält eine um 2 Atome H reichere Verbindung, die sich in jeder Beziehung mit dem 2-Cyclohexyl-cyclohexanon (IX.)<sup>2)</sup> identisch erweist.

0.1179 g Sbst.: 0.3479 g  $CO_2$ , 0.1197 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{20}O$ . Ber. C 79.94, H 11.19.

Gef. » 80.39, » 11.36.

Den Sdp. fanden wir unter 11 mm bei  $135^{\circ}$ ,  $d_4^{16} = 0.987$ ,  $n_D^{20} = 1.4915$ , den Schmp. des Semicarbazons bei  $203^{\circ}$  (ber. N 17.7, gef. N 17.5), den Schmp. des Oxims bei  $100^{\circ}$  (ber. N 7.18, gef. N 7.33): die Eigenschaften decken sich also restlos mit denen des 2-Cyclohexyl-cyclohexanons.

<sup>1)</sup> A. 381, 95 [1911].

<sup>2)</sup> Wallach, l. c.



Die nach dem Abtreiben des 2-Äthyl-Cyclohexenyl-cyclohexanons zurückbleibende schwefelsaure Lösung trübt sich beim Alkalisieren nur wenig unter Abscheidung einer geringen Menge des unzersetzten Dimethylamino-dicyclohexenyls, entwickelt aber intensiven Dimethylamin-Geruch.

Um das Dimethylamin rein zu fassen, wurde ein schwacher Wasserdampf-Strom hindurchgelcitet und das klare Destillat mit Salzsäure eingedampft; das zurückbleibende Chlorhydrat wurde durch den Schmp. und durch Überführung in das für den Dimethylamin-Nachweis nach unseren Erfahrungen besonders gut geeignete *N*-Dimethyl-benzolsulfamid,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$ , vom Schmp.  $47^\circ$  identifiziert.

Die

#### Reduktion von *N*-Äthyl-carbazol

verläuft in ähnlicher Weise wie die der *N*-Methyl-Verbindung, nur fanden wir, daß die Wasserstoff-Absorption, die zu Anfang ein rascheres Tempo hat, viel schneller nachläßt, so daß im ganzen die aufgenommene Menge Wasserstoff eine geringere ist. So z. B. wurden bei einem Versuch, der als Durchschnittsversuch gelten kann, in der ersten Stunde 39% der für 8 H-Atome berechneten Menge Wasserstoff absorbiert, in der zweiten 14%, in der dritten 2.5%. Die Verarbeitung des Reaktionsprodukts entspricht ganz der in der Methylreihe. Das vom Nickel filtrierte Öl wird mit 20-proz. Salzsäure ausgeschüttelt und daraus mit Alkali das Oktahydro-*N*-äthyl-carbazol in Freiheit gesetzt; der säureunlösliche Teil wird mit Zinn und Salzsäure reduziert und das Gemisch von unverändertem *N*-Äthyl-carbazol und von aus Tetrahydro-*N*-äthyl-carbazol gebildetem Hexahydro-*N*-äthyl-carbazol wiederum durch 20-proz. Salzsäure getrennt. Im Durchschnitt werden 18% des Äthyl-carbazols in die Oktahydroverbindung, 54% in die Tetrahydroverbindung verwandelt, und 26% bleiben unverändert, während in der Methyl-Reihe die entsprechenden Mengen 15%, 32% und 40% betragen.

#### Oktahydro-*N*-äthyl-carbazol (IV.)

fällt aus der sauren Lösung mit Alkali als bald erstarrendes Öl aus. Es siedet unter 9 mm bei  $162$ — $163^\circ$ , wird in der Vorlage sehr bald fest, löst sich leicht in Benzol und Aceton, schwer in Äthyl- und Methylalkohol und wird beim Umkrystallisieren aus letzterem in silberglänzenden Blättchen vom Schmp.  $43^\circ$  erhalten.

0.2093 g Sbst.: 0.6322 g  $CO_2$ , 0.1965 g  $H_2O$ . — 0.1823 g Sbst.: 11.5 ccm N ( $21^\circ$ , 749 mm).

$C_{14}H_{21}N$ . Ber. C 82.67, H 10.41, N 6.9.  
Gef. » 82.40, » 10.72, » 7.2.

Wie die Methylverbindung ist die Base nur wenig haltbar: sie färbt sich alsbald gelb und verwandelt sich innerhalb 2 Tagen in eine braune, schmierige Masse. Auch hier konnte kein Jodmethylat erhalten werden, mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung entstand unter Grünfärbung ein öliges Produkt. Die Fichtenspan- und die Dimethylamino-benzaldehyd-Reaktion fielen negativ aus.

### Dekahydro-*N*-äthyl-carbazol (V.).

Unter denselben Bedingungen wie die Methylbase läßt sich das Oktahydro-*N*-äthyl-carbazol zum Dekahydroprodukt reduzieren. Dieses stellt ein an der Luft vollkommen beständiges, wasserhelles Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 140—141° dar und kann leicht durch Destillation von kleinen Mengen unangegriffenen Ausgangsmaterials befreit werden (Ausbeute 65%).

0.1610 g Sbst.: 0.4818 g CO<sub>2</sub>, 0.1665 g H<sub>2</sub>O. — 0.0918 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 81.88, H 11.30, N 6.83.

Gef. » 82.13, » 11.57, » 6.74.

Während das Chlorhydrat auch eine ölige Beschaffenheit besitzt, zeichnet sich das Pikrat durch besonders gute Krystallisationsfähigkeit aus; es schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 133°.

0.0912 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 746 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 12.9. Gef. N 12.85.

Auch das Jodmethylat kann, obwohl es sich in Wasser und Alkohol spielend leicht löst, mit Hilfe von Äther gut krystallisiert gewonnen werden. Es schmilzt bei 176—177°.

0.2371 g Sbst.: 0.1602 g AgJ.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>NJ. Ber. J 36.66. Gef. J 36.5.

Mit der Methylverbindung teilt das Dekahydro-*N*-äthyl-carbazol vollkommen die Eigenschaft, keine Additionsreaktionen der Doppelbindung zu zeigen.

### 2-[Methyl-äthyl-amino]-Δ<sup>1,1'</sup>-dicyclohexenyl (VII.).

Die aus dem vorhin erwähnten Jodmethylat zu gewinnende quartäre Base (VI.) zersetzt sich beim Destillieren unter Bildung eines basischen Öls, das nach einem kleinen Vorlauf unter 12 mm bei 148—150° siedet, wasserhell und unmittelbar nach der Darstellung ziemlich geruchlos ist.

0.1013 g Sbst.: 0.3039 g CO<sub>2</sub>, 0.1052 g H<sub>2</sub>O. — 0.1203 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 740 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. C 82.12, H 11.49, N 6.39.

Gef. » 82.85, » 11.57, » 6.30.

Das Pikrat und das Jodmethylat konnten nur in ölgiger Form erhalten werden; das mag damit zusammenhängen, daß ein kleiner Teil des quartären Hydroxyds wahrscheinlich, ohne den Ring zu öffnen,

unter Abstoßung von Wasser und Äthylen in das Dekahydro-*N*-methyl-carbazol übergeht, das nicht völlig durch Destillation entfernt werden kann, und dessen Gegenwart auch durch die analytischen Daten nicht erkannt wird. Auf alle Fälle ist dessen Menge, wie sich aus dem Verhalten der Base ergibt, nur gering.

Beim Stehen an der Luft zeigt sie bald schon einen charakteristischen dimethylamin-ähnlichen Geruch. Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure in der früher beschriebenen Weise liefert sie 2- $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-cyclohexanon, das durch sein Semicarbazon vom Schmp. 191° näher charakterisiert wurde, und als leicht flüchtiges basisches Spaltungsprodukt Methyl-äthyl-amin. Dieses wurde mit einem schwachen Dampfstrom abgetrieben, in Salzsäure aufgefangen und der feste, hygroskopische Eindampfdruckstand aus Chloroform-Äther umkrystallisiert. Das Chlorhydrat zeigte den richtigen Schmp: 125—127° und ergab bei der Analyse:

0.0711 g Sbst.: 0.1054 g AgCl.

$C_8H_{10}NCl$ . Ber. Cl 37.17. Gef. Cl 36.7.

#### Hexahydro-*N*-äthyl-carbazol (III.).

Das noch unbekannte *N*-Äthyl-hexahydrocarbazol, das auf dem geschilderten Wege leicht in größerer Menge gewonnen werden kann, ist wie die Methylverbindung im Gegensatz zum Hexahydrocarbazol flüssig und siedet unter 8 mm bei 155—157°, unter 749 mm bei 292—293°.

0.1377 g Sbst.: 0.4256 g  $CO_2$ , 0.1213 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{18}N$ . Ber. C 83.52, H 9.52.

Gef. » 83.92, » 9.85.

Es stellt eine geruchlose, farblose Flüssigkeit dar und liefert ein besonders gut aus Alkohol krystallisierendes Jodmethylat vom Schmp. 174°.

0.1242 g Sbst.: 0.0854 g AgJ.

$C_{15}H_{22}NJ$ . Ber. J 37.0. Gef. J 37.2.

Zur weiteren Charakteristik wurde es in der für offene aromatische Basen, für Tetrahydro-chinolin- und für Dihydro-indol-Abkömmlinge bekannten Weise *meta*-nitriert und die Nitroverbindung (XI.) reduziert.

Die Behandlung mit der berechneten Menge Salpetersäure in der 25-fachen Menge konz. Schwefelsäure bei 0° liefert ein Produkt, das sich nach dem Verdünnen mit Eiswasser und Neutralisieren mit Soda zunächst halbfest abscheidet, nach dem Abpressen auf Ton und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther aber in schönen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 142° erhalten werden kann.

0.1243 g Sbst.: 12.4 ccm N ( $14^{\circ}$ , 746 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 11.4. Gef. N 11.65.

Die Reduktion mit Zinnchlorür führt zu der entsprechenden Aminoverbindung (XII.), die zunächst nach einem kleinen Vorlauf unter 18 mm bei  $210-220^{\circ}$ , bei zweitem Rektifizieren sehr konstant unter 24 mm bei  $224-225^{\circ}$  siedet.

0.1592 g Sbst.: 0.4544 g  $CO_2$ , 0.1286 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{20}N_2$ . Ber. C 77.74, H 9.33.

Gef. » 77.87, » 9.04.

Das *m*-Amino-hexahydro-*N*-äthyl-carbazol stellt ein fast farbloses, sehr zähflüssiges Öl dar und zeigt alle den einfacheren *meta*-Diaminen der aromatischen Reihe zukommenden Farbenreaktionen.

Während das sekundäre Tetrahydro-carbazol und seine in beiden Kernen alkylierten Derivate sich durch Dehydrierung in Carbazol-Verbindungen zurückverwandeln lassen<sup>1)</sup>, und dasselbe zweifellos auch bei den sekundären Hexahydro-Verbindungen der Fall sein wird, ist es weder beim *N*-Methyl-, noch beim *N*-Äthyl-hexahydro-carbazol möglich gewesen, den hydrierten Kern glatt zu dehydrieren. Es werden beim Überleiten über Bleioxyd-Bimsstein stets gleichzeitig die am Stickstoff befindlichen Alkylreste eliminiert und Carbazol als Reaktionsprodukt gebildet.

#### 418. Julius v. Braun, Jon Seemann und Adam Schultze: Die relative Festigkeit cyclischer Basen, VII.: Substituierte Tetrahydro-chinolin-Ringe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Bei der Anwendung der Natrium-amalgam-Methode war früher gefunden worden, daß die  $\alpha$ -Methylierung des *Py*-Tetrahydro-chinolin-Ringes seine Festigkeit gegenüber der ringsprengenden Wasserstoff-Zufuhr nicht beeinflußt<sup>2)</sup>, während beim Dihydro-indol-Ring sich eine sehr starke Beeinflussung sowohl im Falle der  $\alpha$ - als auch der  $\beta$ -Methylierung bemerkbar machte<sup>3)</sup>. Um einen noch genaueren Vergleich zwischen den beiden Ringsystemen zu ziehen, war es nötig, auch die  $\beta^1$ - und

<sup>1)</sup> Borsche, A. 359, 49 [1907].

<sup>2)</sup> J. v. Braun und L. Neumann, B. 50, 50 [1917].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, K. Heider und L. Neumann, B. 49, 2613 [1916].