

Ueber Carbazol;

von *C. Graebe* und *C. Glaser*.

(Eingelaufen den 10. Juni 1872.)

Reinigungsversuche des Rohanthracens im Grofsen lieferten uns unter Umständen, die wir erst später mittheilen können, einen Körper, der bei oberflächlicher Untersuchung leicht mit Anthracen zu verwechseln ist, aus dem sich aber bei genauerem Studium eine Verbindung isoliren läfst, die sich von allen bekannten Theerbestandtheilen unterscheidet. Sie verhält sich Säuren und Basen gegenüber indifferent und besitzt auch in Bezug auf physikalische Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit den festen Kohlenwasserstoffen, wie Anthracen, Pyren u. s. w. Wir glaubten deshalb Anfangs einen neuen Kohlenwasserstoff isolirt zu haben. Die quantitative Analyse lieferte aber für Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen nur 92 pC. Eine qualitative Probe zeigte dann, dafs der neue Körper Stickstoff enthält, und die vollständige Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{19}N$, welche auch durch die Zusammensetzung der Derivate bestätigt wird. Dampfdichtebestimmungen beweisen endlich, dafs sie auch der Moleculargröfse entspricht.

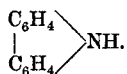
Da die neue Verbindung trotz ihres Gehalts an Stickstoff im Allgemeinen den Charakter eines Kohlenwasserstoffs zeigt, so haben wir derselben schon in unserer ersten kurzen Mittheilung *) den Namen Carbazol gegeben, den wir auch in dieser Abhandlung beibehalten.

Dem Einen von uns ist es nun kürzlich **) geglückt, dieselbe Verbindung synthetisch sowohl aus Anilin wie aus

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 12.

) Dasselbst **5, 376.

Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren zu erhalten. Diese Versuche, die in einer zweiten Abhandlung ausführlich mitgetheilt werden sollen, machen es wahrscheinlich, daß das Carbazol als Imidodiphenyl zu betrachten ist, und zwar als ein Derivat des Diphenyls, in welchem die zweiwerthige Gruppe NH in jedem der beiden Benzolkerne ein Atom Wasserstoff vertritt, wie es folgende Formel veranschaulicht:



Dieselbe scheint uns eben so gut dem Verhalten, wie den synthetischen Bildungsweisen, zu denen auch die Beobachtung von Braun und Greiff, daß das Carbazol bei der Destillation des Anilins im Großen auftritt, gerechnet werden muß, zu entsprechen. Eine ausführliche Discussion der Frage, ob sie in der That allen Beobachtungen vollkommen Rechnung trägt und ob keine andere Formel ihr gleichberechtigt an die Seite zu stellen oder gar vorzuziehen ist, verschieben wir, bis eine Reihe angefangener Versuche zum Abschlufs gekommen ist.

Gewinnung des Carbazols. — Das von uns benutzte Rohmaterial besteht aus einer schwach bräunlich gefärbten, dem nicht ganz reinen Anthracen sehr ähnlichen festen Masse. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 200 bis 210° und der Destillation unterworfen geht sie fast vollständig zwischen 320 bis 360° über. Eine Stickstoffbestimmung des ungereinigten Körpers lieferte etwas mehr wie die Hälfte des für Carbazol berechneten Gehalts. Hiermit stimmt auch die Ausbeute an reiner Substanz fast überein.

Durch fractionirte Destillation oder Krystallisation läßt sich Carbazol vom richtigen Schmelzpunkt isoliren. Der erstere Weg ist wegen des hohen Siedepunkts sehr mühsam und liefert auch nur eine schlechte Ausbeute der vollkommen

reinen Verbindung. Besser gelingt die Isolirung durch Krystallisation aus hochsiedenden Theerölen (Gemenge von Toluol und Xylol), doch konnte es aus verschiedenen Proben des Rohmaterials nicht gleich leicht rein erhalten werden. Im Allgemeinen führt die Umwandlung des Carbazols in eine Verbindung mit Pikrinsäure am Schnellsten zur Gewinnung desselben und liefert die beste Ausbeute; dieses Verfahren ist daher immer dann vorzuziehen, wenn sich beim Umkrystallisiren allein Schwierigkeiten zeigen. Das Rohmaterial wird zu diesem Zweck mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht Pikrinsäure in Theerölen von über 100° Siedepunkt aufgelöst. Diese sind Benzol und Alkohol, den man, wenn er mindestens 95 pC. stark ist auch anwenden kann, vorzuziehen, da sie die Pikrinsäureverbindung leichter lösen. Es genügt bei jenen etwa das achtfache Gewicht des rohen Carbazols. Enthält das Rohmaterial in den Theerölen unlösliche Bestandtheile, so filtrirt man am Besten die Lösung, ehe man die Pikrinsäure zufügt, da das Carbazol leichter löslich wie die Pikrinsäureverbindung ist, und auch viele Manipulationen mit der Pikrinsäure der stark färbenden Eigenschaften wegen nicht angenehm sind. Beim Erkalten scheiden sich die rothen Nadeln und Säulen der Carbazol-Pikrinsäure aus, dieselben werden abfiltrirt, gut mit Theerölen ausgewaschen und durch Ammoniak zerlegt. Man muß zu diesem Zweck tüchtig mit Wasser, dem man genügend Ammoniak zugefügt hat, kochen, da sonst die Krystalle leicht im Innern unverändert bleiben. Das so erhaltene Carbazol ist gewöhnlich schwach bräunlich gefärbt, besitzt aber den richtigen oder nahezu richtigen Schmelzpunkt. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Theerölen oder Alkohol genügt, um es vollkommen farblos zu erhalten. Aus dem in die Mutterlauge der Pikrinsäureverbindung übergegangenen Antheil läßt sich durch fortgesetzte Krystallisation noch Carbazol isoliren, doch ist dieß ziemlich mühsam und zeitraubend.

Analysen und Dampfdichtebestimmungen des Carbazols.

0,2200 Grm. gaben 0,6965 CO₂ und 0,1130 H₂O.

0,2032 Grm. gaben 0,6430 CO₂ und 0,1038 H₂O.

0,5542 Grm. gaben 39 CC. N bei 7° C. und 752 MM. Barometerstand.

0,5280 Grm. gaben 36,2 CC. N bei 12° C. und 759,9 MM. Barometerstand.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| C ₁₂ | 144 | 86,23 | 86,34 | 86,29 |
| H ₉ | 9 | 5,39 | 5,68 | 5,67 |
| N | 14 | 8,38 | 8,44 | 8,10 |
| | 167 | 100,00. | | |

Folgende Dampfdichtebestimmungen wurden im Schwefel-
dampf also bei 440° ausgeführt :

| | 1. | 2. | 3. |
|---------------------|--------------|---------|---------|
| Gefäß mit Luft | 21,0390 Grm. | 19,6880 | 21,7495 |
| Gefäß mit Carbazol | 21,3015 „ | 19,9485 | 22,0180 |
| Inhalt des Gefäßes | 148 CC. | 147 | 150 |
| Temperatur der Wage | 24,5° C. | 25,5 | 24,5 |

Der Barometerstand hatte sich während des Versuchs nicht
geändert.

Hieraus berechnet sich die Dampf-

| | | | |
|--------|------|------|------|
| dichte | 5,90 | 5,89 | 5,86 |
|--------|------|------|------|

Die Formel C₁₂H₉N verlangt die theoretische Dampfdichte = 5,85.

Eigenschaften und Verhalten des Carbazols. — Sowohl durch Krystallisation wie durch Sublimation erhält man das Carbazol in Form weißer Blättchen und Tafeln, die viel Aehnlichkeit mit reinem Anthracen haben, aber die eigenthümliche blaue Fluorescenzerscheinung, die dieser Kohlenwasserstoff in reinem Zustand besitzt, auch dann nicht zeigen, wenn die Lösungen des Carbazols dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Beim Erwärmen läßt sich dasselbe leicht sublimiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 238°; der Siedepunkt wurde bei einem Thermometer, welches sich nur zum Theil im Dampf befand, bei 338° beobachtet (corrigirt 351,5°); als der Quecksilberfaden ganz vom Dampf umgeben war, ging das Carbazol bei

354 bis 355^o über. In Wasser löst es sich nicht, dagegen ist es in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform löslich, und zwar wenig in der Kälte, aber sehr viel reichlicher bei erhöhter Temperatur, weshalb sich Kohlenwasserstoffe wie Xylol am Besten zum Umkrystallisiren eignen.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren bis über 300^o hatte sich das Carbazol nicht verändert. Eben so wenig wurde eine Verbindung beider Körper oder eine Reaction zwischen denselben durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Carbazol bewirkt.

In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Carbazol in der Kälte mit gelber Farbe, die bei gesättigter Lösung in eine braungelbe übergeht. Enthält die Schwefelsäure nur eine Spur Salpetersäure oder salpetriger Säure, so wird sie durch die geringste Menge Carbazol intensiv grün gefärbt. Auch vollkommen reine rauchende Schwefelsäure färbt sich nur gelb; bei einer Säure, die aus Phosphorsäureanhydrid und reiner Schwefelsäure erhalten war, trat die schöne grüne Färbung, die wir mit käuflicher rauchender Schwefelsäure bei verschiedenen Proben erhielten, nicht auf. Genau wie Salpetersäure wirken die Oxydationsmittel überhaupt. Durch die geringsten Mengen Chlor, Brom, Jod oder Chromsäure erhalten die Lösungen von Carbazol in Schwefelsäure die charakteristische, intensiv grüne Färbung.

Aus der in der Kälte bereiteten Lösung von Carbazol in Schwefelsäure fällt es durch Wasser zum größten Theil unverändert aus. Beim Erwärmen bilden sich leicht Sulfosäuren. Die Carbazolmonosulfosäure haben wir bisher nicht erhalten können, dagegen läßt sich die Disulfosäure leicht gewinnen.

Durch Salpetersäure wird Carbazol in der Kälte grün gefärbt; beim Erwärmen verwandelt sich die Färbung in eine

gelbe und es entsteht je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung Mono- oder Dinitrocarbazol. Besonders leicht läßt sich die Nitrirung in alkoholischer Lösung ausführen. Rauchende Salpetersäure wirkt mit außerordentlicher Heftigkeit und verwandelt das Carbazol bei längerem Kochen in Tetranitrocarbazol.

Salpetrige Säure in eine kochende alkoholische Lösung von Carbazol geleitet bildet je nach der Dauer der Einwirkung gleichfalls Mono- oder Dinitrocarbazol.

Mit Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) bis 200° erwärmt verändert sich das Carbazol nicht; höher erhitzt entstehen schmierige Zersetzungsproducte. Während so durch dieses Reagens allein kein Reductionsproduct zu erhalten ist, gelingt die Ueberführung des Carbazols in eine sechs Atome Wasserstoff mehr enthaltende Verbindung, die den Character einer Base besitzt und die wir Carbazolin nennen, wenn man zu dem Carbazol und der Jodwasserstoffsäure noch so viel Phosphor hinzufügt, dafs keine Ausscheidung von freiem Jod erfolgt. Man muß bei diesem Versuch bis auf 200 bis 250° erwärmen.

Andere Reductionsmittel bewirken keine Veränderung; so zeigte sich keine Einwirkung bei mehrtägigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Carbazol mit Natriumamalgam.

In einer Verbrennungsröhre über glühenden Zinkstaub destillirt, geht dasselbe vollkommen unverändert über. Eben so verhielt es sich, als es mit Natronkalk wie bei einer Stickstoffbestimmung erhitzt wurde. Kalikalk wirkt unter den gleichen Umständen energischer, und es tritt neben viel unverändertem Carbazol Ammoniak auf.

Weder durch Schmelzen mit Kalihydrat noch durch Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 300° wird das Carbazol verändert.

Durch Einwirkung von Jodäthyl bei verschiedenen hohen Temperaturen war die Bildung einer neuen Verbindung nicht zu beobachten. Dagegen läßt sich durch Chloracetyl und besser noch durch Essigsäureanhydrid ein Atom Wasserstoff des Carbazols durch Acetyl ersetzen. Von Oxydationsmitteln wird das Carbazol leicht verändert. Beim Zusammengießen der Lösungen von Carbazol und Chromsäure in Eisessig tritt je nach der Concentration eine mehr oder weniger heftige Reaction ein und es bildet sich ein brauner chromhaltiger Körper, aus dem wir bisher keine gut charakterisirte Verbindung erhalten konnten.

Brom wirkt sowohl auf trockenes wie auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Carbazol substituierend ein und bildet im Ueberschufs angewandt Derivate, deren Zusammensetzung ungefähr auf Tetrabromcarbazol stimmt.

Chlor in eine Lösung von Carbazol in Schwefelkohlenstoff eingeleitet färbt dieselbe vorübergehend grün und verwandelt es neben chlorärmeren Derivaten hauptsächlich in Tetrachlorcarbazol.

Die im Vorhergehenden erwähnten Substitutionsproducte werden wir noch ausführlicher untersuchen und dann in einer zweiten Abhandlung beschreiben.

Carbazol-Pikrinsäure, $C_{12}H_9N$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Diese Verbindung, welche, wie oben erwähnt, zur Reindarstellung des Carbazols benutzt wird, bildet sich leicht aus beiden Bestandtheilen, wenn man sie in Kohlenwasserstoffen oder absolutem Alkohol zusammen auflöst, und zwar am Besten in dem Verhältnifs von 1 Th. Carbazol und $1\frac{1}{2}$ Th. Pikrinsäure. Sie krystallisirt in großen rothen Säulen. Die Farbe ist etwas bräunlicher wie die der entsprechenden Anthracenverbindung, was sich am Deutlichsten beim Zerreiben erkennen läßt. In Benzol und absolutem Alkohol löst sie

sich in der Wärme ziemlich reichlich, in der Kälte sehr wenig. Als Lösungsmittel sind die hoch siedenden Theeröle vorzuziehen. Ein zu großer Ueberschuss der Lösungsmittel besonders von Alkohol zersetzt die Verbindung. Sie ist in dieser Beziehung weniger beständig, als die Pyren-Pikrinsäure, aber nicht so leicht zersetzbar, wie die Anthracen-Pikrinsäure. Sie schmilzt bei 182° und läßt sich selbst bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil sublimiren. Wasser und Alkalien zerlegen sie leicht. Da das Carbazol mit den Mineralsäuren keine Verbindung eingeht und die Carbazol-Pikrinsäure vollkommen den Character der Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe besitzt, so ist sie wohl am Richtigsten als eine diesen analoge Substanz zu betrachten.

Die Analysen führen zu obiger Formel :

1,7814 Grm. gaben 0,7492 $C_{12}H_9N$ und 1,1112 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

1,8673 Grm. gaben 0,7826 $C_{12}H_9N$ und 1,1611 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|--------------------|-----------|---------|----------|-------|
| $C_{12}H_9N$ | 167 | 42,13 | 42,05 | 42,14 |
| $C_6H_2(NO_2)_3OH$ | 229 | 57,87 | 58,06 | 57,89 |
| | 396 | 100,00. | | |

Acetylcarbazol, $C_{12}H_8(C_2H_3O)N$.

Beim Erwärmen von Chloracetyl mit Carbazol auf 100° bleibt selbst nach längerer Zeit noch viel Carbazol unverändert, und es läßt sich daher die leichter lösliche Acetylverbindung nicht frei von demselben erhalten. Die Analysen ergaben Zahlen, die in der Mitte zwischen den für die beiden Körper berechneten stehen. Gleichzeitig bilden sich Nebenproducte, welche den Röhreninhalt violett oder blau färben und die auf Wasserzusatz sich als rothgefärbte Substanzen mit dem Acetylcarbazol ausscheiden und dessen Reindarstellung erschweren. Bei Anwendung einer höheren Temperatur wie 100° entstehen fast nur braune Zersetzungsproducte.

Zweckmäßiger wie Chloracetyl benutzt man Essigsäureanhydrid zur Darstellung der Acetylverbindung. Man kann hier bis 250° erhitzen, ohne dafs gefärbte oder unkrystallisirbare Producte entstehen und kann bei Anwendung einer hohen Temperatur das Carbazol vollständig in Acetylcabazol verwandeln. Bei etwa sechsstündigem Erwärmen auf 160° war noch ziemlich viel unverändertes Carbazol vorhanden. Die Analyse des einmal umkrystallisirten Products gab 82,1 pC. Kohlenstoff und 5,5 pC. Wasserstoff, während Acetylcabazol 80,4 und 5,3, Carbazol aber 86,2 und 5,4 pC. verlangt. Da die Trennung beider Substanzen schwierig ist, so wendet man vortheilhafter eine höhere Temperatur an und erwärmt gleiche Theile Carbazol und Essigsäureanhydrid während 6 bis 8 Stunden auf 220 bis 240° .

Der Röhreninhalt war unter diesen Bedingungen auch nach dem Erkalten vollkommen flüssig und hatte sich nur ganz schwach bräunlich gefärbt. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine feste Substanz aus, die durch Krystallisation aus Alkohol, den man zweckmäßsig etwas mit Wasser verdünnt, sofort rein erhalten wurde.

0,2325 Grm. gaben 0,6865 CO_2 und 0,1185 H_2O .

0,2302 Grm. gaben 0,6818 CO_2 und 0,1144 H_2O .

0,2598 Grm. gaben 147 CC. N bei $15,5^{\circ}$ und 769,7 MM. Barometerstand.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| C_{14} | 168 | 80,38 | 80,53 | 80,77 |
| H_{11} | 11 | 5,27 | 5,45 | 5,52 |
| N | 14 | 6,70 | 7,00 | — |
| O | 16 | 7,65 | — | — |
| | 209 | 100,00. | | |

Das Acetylcabazol krystallisirt aus Wasser, in welchem es selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich ist, in feinen weissen Nadeln, aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in länglichen platten Säulen aus. Es löst sich sehr leicht in

Alkohol, Aether und Benzol. Bei 69° schmilzt es und über 360° läßt es sich destilliren, doch zersetzt sich dabei ein erheblicher Theil. Sublimiren läßt es sich nur äußerst schwierig. Vollkommen von Carbazol befreit färbt es Schwefelsäure, die etwas Salpetersäure enthält, nicht grün, so daß sich Beimengungen von Carbazol leicht durch diese Reagentien erkennen lassen.

Mit Pikrinsäure bildet es wie das Carbazol eine Verbindung, deren Farbe gelblich-roth ist und die sich leichter in Alkohol und Benzol löst, wie die Carbazol-Pikrinsäure.

Carbazolin, $C_{12}H_{15}N$.

Das Carbazolin bildet sich beim Erwärmen von Carbazol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200 bis 250°. Diese Darstellung hat, wie alle unter diesen Umständen ausgeführten Reductionen, den Uebelstand, daß sich bei der hohen Temperatur große Mengen von Phosphorwasserstoff bilden und in Folge dessen die Röhren leicht explodiren. Um dies zu vermeiden durften wir bei unseren ersten Versuchen, bei denen wir dreimal so viel Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) wie Carbazol anwendeten, unsere Röhren höchstens mit 3 Grm. Carbazol und 1 Grm. amorphem Phosphor füllen. Wir haben zu diesen Versuchen Anfangs leicht schmelzbare Glasröhren benutzt, uns aber bald überzeugt, daß Verbrennungsröhren, wie sie Carius für seine analytische Methode empfiehlt, vorzuziehen sind. Unsere Angaben beziehen sich auf derartige Röhren von 50 bis 60 CC. Inhalt. Eine Reihe von Versuchen lehrte uns, daß sich die Menge Phosphor, die man ohne Gefahr in eine Röhre bringen kann, dadurch steigern läßt, daß man weniger Jodwasserstoffsäure anwendet, und so gelangten wir schließlichs dahin, daß wir von dieser nur so viel nahmen, daß der Wassergehalt derselben genügte, um aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wieder Jodwasserstoff

und phosphorige Säure zu bilden. Wir konnten alsdann doppelt so viel Phosphor in eine Röhre bringen und verbrauchten nur sehr wenig Jodwasserstoffsäure.

Folgende Verhältnisse haben wir alsdann benutzt. 6 Grm. Carbazol, 2 Grm. Phosphor und 7 bis 8 Grm. Jodwasserstoffsäure wurden 8 bis 10 Stunden auf 220 bis 240° erwärmt. Es ist nicht zweckmäßig, die Temperatur höher zu steigern, da die Ausbeute alsdann geringer wird. Nach dem Erkalten müssen die Röhren vorsichtig geöffnet werden, weil sie immer freien Phosphorwasserstoff enthalten. Der Inhalt der Röhre ist fast vollkommen fest und besteht zum Theil aus Krystallen, zum Theil aus einer braunen und einer syrupartigen, phosphorige Säure enthaltenden Masse. Derselbe wird mit heissem Wasser aus den Röhren herausgespült und einige Zeit mit demselben gekocht, um alles jodwasserstoffsäure Carbazolin zu lösen. Von der mehr oder weniger klebrigen ungelöst gebliebenen Substanz wird abfiltrirt und aus der Lösung das Carbazolin mit Ammoniak oder Natronlauge gefällt. Die ausgeschiedenen und mit Wasser ausgewaschenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Besonders bei der Darstellung der Derivate hat sich gezeigt, dafs es nöthig ist, das Carbazolin durch Krystallisation von den geringen Beimengungen, die mit in die wässrige Lösung übergehen und durch Ammoniak sich auch ausscheiden, zu befreien. Die Ausbeute an Carbazolin betrug trotz vieler Versuche nur 50 bis 60 pC. des angewandten Carbazols.

Analyse und Dampfdichtebestimmung des Carbazolins.

0,2066 Grm. gaben 0,6315 CO₂ und 0,1656 H₂O.

0,2347 Grm. gaben 0,7238 CO₂ und 0,1908 H₂O.

0,5939 Grm. gaben 40 CC. N bei 15° und 763,6 MM. Barometerstand.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
| | | | | |
| C ₁₂ | 144 | 83,24 | 83,26 | 83,25 |
| H ₁₅ | 15 | 8,67 | 8,90 | 8,95 |
| N | 14 | 8,09 | 7,92 | — |
| | 173 | 100,00. | | |

Die Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf ausgeführt.

| | |
|----------------------------|--------------|
| Gefäß mit Luft | 23,0895 Grm. |
| Gefäß mit Carbazolin | 23,2950 " |
| Inhalt des Gefäßes | 152,5 CC. |
| Zurückgebliebene Luftblase | 14,5 CC. |
| Temperatur der Wage | 12,5° |

Gefunden wurde hiernach die Dampfdichte = 6,06, während die Rechnung 5,99 verlangt.

Eigenschaften und Verhalten des Carbazolins. — Diese Verbindung zeichnet sich durch ihr großes Krystallisationsvermögen aus. Fällt man sie durch eine stärkere Base aus den Lösungen ihrer Salze, so verwandelt sich der Anfangs nur aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag nach kurzer Zeit in ziemlich große Krystalle von derselben Form, welche zum Theil auf der Flüssigkeit schwimmen und aus derselben hervorragen. Aus den Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. bilden sich beim Abkühlen oder Verdampfen lange, seideglänzende, weißse, flache Nadeln oder Säulen, die sich häufig büschelförmig aneinander lagern. Auch bei der Sublimation, die schon unter 100° beginnt, erhält man sie in Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99° und bei 296 bis 297° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) destillirt sie.

In Wasser löst sich das Carbazolin nur sehr wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht. Das Carbazolin hat einen eigenthümlichen Geruch, der besonders beim Erwärmen stark und stechend auftritt.

Säuren gegenüber verhält es sich wie eine schwache Base. Es bilden sich Salze, die sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser wie in Alkohol auszeichnen. Wir haben deshalb auch das schwefelsaure Salz nicht in fester Form erhalten können. Diejenigen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sind weiter unten beschrieben. Aus den Lösungen des Carbazolins in Essigsäure wurde beim Abdampfen die freie Base erhalten. Mit Pikrinsäure liefs sich keine Verbindung darstellen.

Das Carbazolin ist charakterisirt durch seine leichte Oxydirbarkeit. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Base in Salzsäure sofort dunkelbraun und in der Kälte scheiden sich nach und nach, beim Erwärmen dagegen rasch schmutzig grüngelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinen, deren Zusammensetzung aber noch zu ermitteln ist. Das Eisenchlorid wird bei dieser Reaction zu Chlorür reducirt. Braune in Säuren unlösliche Körper entstehen auch aus den Lösungen der Carbazolinsalze durch Kaliumbichromat oder übermangansaures Kalium. Platinchlorid wirkt gleichfalls oxydirend auf chlorwasserstoffsäures Carbazolin und es läfst sich deshalb ein Platindoppelsalz dieser Base nicht erhalten. Harzige braune Substanzen entstehen auf Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes.

Carbazolin löst sich in Salpetersäure (1,45 spec. Gewicht) in der Kälte mit rothbrauner Farbe unter Zischen auf. Die Reaction ist sehr heftig, man darf deshalb nur geringe Mengen auf einmal eintragen. Auf Wasserzusatz scheidet sich eine gelbe Verbindung aus, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzt und die der Analyse nach aus Di- und Tri- oder Tetranitrocarbazolin besteht. Diese Verbindungen sollen erst beschrieben werden, nachdem dieselben vollkommen rein isolirt worden sind.

Durch eine Verbrennungsröhre, die über Gas bis zum Glühen erwärmt ist, geleitet, geht das Carbazolin unverändert durch. Als eine stark glühende Porcellanröhre benutzt wurde, trat vollständige Zerstörung ein.

Eine sehr eigenthümliche Veränderung erleidet das Carbazolin, wenn man es in das chlorwasserstoffsäure Salz verwandelt und diefs direct über freiem Feuer oder in einem Oel- oder Sandbade auf etwa 250 bis 300° erwärmt. Es verliert, wie weiter unten genauer beschrieben werden wird, zwei Atome Wasserstoff und verwandelt sich in einen Körper, der keine basischen Eigenschaften besitzt und den wir vorläufig als Hydrocarbazol bezeichnen. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N$.

Jodäthyl verwandelt das Carbazolin leicht in äthylirte Derivate und durch Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid wird die Acetylgruppe eingeführt. Diese neuen Verbindungen werden in der zweiten Abhandlung beschrieben werden.

Durch Jodwasserstoffsäure läßt sich bei höherer Temperatur das Stickstoffatom in Form von Ammoniak eliminiren. Wir erhielten beim Erhitzen der Base mit Jodwasserstoff und Phosphor auf etwa 300 bis 360° als Hauptproduct einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{20}$, der bei ungefähr 225° siedet. Wir werden ihn genauer beschreiben, nachdem wir mehr dieses schwierig darstellbaren Körpers gewonnen haben. Vermuthlich ist er als ein Hydrür des Diphenyls zu betrachten.

Chlorwasserstoffsäures Carbazolin, $C_{12}H_9N$, HCl. -- Aus der Auflösung des Carbazolins in Salzsäure wurde diese Verbindung nicht krystallisirt erhalten, da sie sich auch aus den concentrirtesten Lösungen weder beim Erkalten noch beim Verdampfen über Schwefelsäure oder im Wasserbad in fester Form ausschied, sondern als syrupartige Masse zurückblieb. In Form von Krystallen liefs sie sich aber durch Einleiten

von Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Carbazolin in absolutem Aether gewinnen. Sie schied sich hierbei Anfangs ebenfalls als syrupartige Masse aus, die aber, als sie mit dem Aether stehen blieb, sich nach und nach in Krystalle verwandelte. Erst nach ein bis zwei Tagen war die ganze Masse fest geworden. Die mit Aether ausgewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1858 Grm. lieferten 0,1254 AgCl und 0,0010 Ag.

0,1904 Grm. lieferten 0,1274 AgCl.

| | Berechnet | Gefunden | |
|----|-----------|----------|--------|
| Cl | 16,94 | 16,86 | 16,53. |

Die Krystalle bestehen aus dicken harten Tafeln.

In Wasser, Alkohol und Benzol löst sich dieses Salz außerordentlich leicht, dagegen wenig in absolutem Aether und Schwefelkohlenstoff. An trockener Luft ist es beständig. Die Veränderung, die es beim Erhitzen erleidet, ist schon beim Verhalten des Carbazolins angeführt worden.

Bromwasserstoffsäures Carbazolin, $C_{12}H_9N$, HBr, wird durch Auflösung der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure erhalten. Aus der hinreichend concentrirten Lösung krystallisiert es in Tafeln, wenn die Ausscheidung nicht schon in der Wärme beginnt; ist die Lösung noch warm, so bildet es zuerst eine flüssige Masse, die nach und nach in der Kälte krystallinisch wird. In heißem Wasser löst es sich sehr leicht, weniger in kaltem. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, aber kaum in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich in derselben Weise, wie das chlorwasserstoffsäure Carbazolin.

0,2733 Grm. gaben 0,1667 AgBr und 0,0023 Ag.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Br | 32,26 | 32,04. |

Jodwasserstoffsäures Carbazolin, $C_{12}H_9N$, HJ. — Dieses Salz läßt sich aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Carbazol erhaltenen Röhreninhalt oder durch

Auflösen von Carbazolin in verdünnter jodfreier Jodwasserstoffsäure gewinnen. Im ersteren Fall muß man das durch Ausziehen mit Wasser erhaltene Filtrat stark concentriren und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle zuerst mit Wasser auswaschen und dann durch Behandeln mit Aether von denselben gewöhnlich anhaftenden Beimengungen befreien.

0,2002 Grm. gaben 0,3744 CO₂ und 0,0666 H₂O.

0,2275 Grm. gaben 0,1768 AgJ.

0,2836 Grm. gaben 0,1870 AgJ und 0,0011 Ag.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|-------|
| C | 51,2 | 51,0 | — |
| H | 3,6 | 3,7 | — |
| J | 42,1 | 41,8 | 41,5. |

Das jodwasserstoffsäure Carbazolin bildet ziemlich große Tafeln, die sich in verschiedenen Formen aneinander lagern. In heißem Wasser löst es sich sehr reichlich, weniger in kaltem. In Alkohol und Benzol ist es leicht, aber kaum in absolutem Aether löslich.

Hydrocarbazol, C₁₂H₁₃N.

Bei der Beschreibung des Carbazolins wurde das auffallende Verhalten des chlorwasserstoffsäuren Salzes schon erwähnt, welches beim Erhitzen unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff und Salzsäure sich in eine neue nicht basische Verbindung verwandelt:



Um diese Umwandlung zu bewirken löst man das Carbazolin in Salzsäure und wendet je nach der Menge eine Retorte oder ein langes Reagenrohr an und dampft das entstandene Salz bis zur Syrupconsistenz ein. Da dieses Abdampfen zuletzt schwierig ist, so kann man auch vortheilhaft das Carbazolin in Aether oder Schwefelkohlenstoff lösen, Chlorwasserstoffgas einleiten und dann das Lösungsmittel durch Verdampfen

entfernen. Der zurückbleibende Syrup wird nun auf eine Temperatur von etwa 300° erwärmt, indem man die Retorte mit aufsteigendem Hals oder das Reagensrohr direct auf dem Sandbad erhitzt, so dafs die Masse in ein gelindes Sieden kommt, sich in dem kälteren Theil des Gefäßes condensirt und wieder zurückfließt. Man kann statt des Sandbades auch ein Oelbad anwenden und bis auf die angegebene Temperatur erwärmen. Es entweicht Salzsäure und freier Wasserstoff und gleichzeitig tritt ein höchst penetranter und unangenehmer Geruch auf. Die an den Wandungen des Gefäßes sich condensirende Masse wird um so krystallinischer, je weiter die Reaction fortschreitet und zuweilen sublimiren große Blättchen.

Man muß mehrere Stunden erwärmen, um die Zersetzung vollständig oder nahezu vollständig zu machen. Das unveränderte Carbazolin wird durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure oder leichter vollständig durch Auflösen der entstandenen Masse in Alkohol und Ausfällen des Hydrocarbazols durch angesäuertes Wasser und Auswaschen entfernt. Der bräunlich gefärbte Niederschlag besteht der Hauptmenge nach aus der der Formel $C_{12}H_{13}N$ entsprechenden Verbindung, läßt sich aber sehr schwierig reinigen. Wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol liefert schließlich das bei etwa 120° schmelzende Hydrocarbazol, welches bei 325 bis 330° destillirt. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich sehr leicht, nicht in Wasser. Gegen Säuren verhält es sich indifferent, mit Pikrinsäure aber bildet es die unten beschriebene Verbindung.

0,2242 Grm. gaben 0,6892 CO_2 und 0,1517 H_2O .

0,2178 Grm. gaben 0,6685 CO_2 und 0,1590 H_2O .

0,5373 Grm. gaben 35 CC. N bei 11,6° C. und 753,6 MM. Barometerstand.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|----------|-----------|--------|----------|------|
| C_{12} | 144 | 84,2 | 83,9 | 83,7 |
| H_{13} | 13 | 7,6 | 7,5 | 8,1 |
| N | 14 | 8,2 | 7,7 | — |
| | 171 | 100,0. | | |

Aus den Lösungen wird es in undeutlichen, häufig warzenförmig gruppirtten Krystallen erhalten, die unter dem Mikroskop tafelförmig erscheinen. Es besitzt einen unangenehmen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch.

Neben dem Carbazol entstehen noch andere Producte und wurden bei einigen Analysen Zahlen erhalten, die noch mehr wie die obigen von den berechneten abweichen, aber doch bestätigen, dafs das Pröduct der Hauptmenge nach aus Hydrocarbazol gebildet ist.

Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird dasselbe sehr viel leichter wie Carbazol in Carbazolin verwandelt. Es genügt hierzu, diese Substanzen zusammen bis zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure zu erwärmen.

Die grofse Schwierigkeit der Gewinnung des Hydrocarbazols in reinem Zustand hat es uns bisher unmöglich gemacht, das Verhalten desselben eingehender zu studiren.

Mit Pikrinsäure verbindet sich das Hydrocarbazol unter denselben Umständen wie das Carbazol und bildet einen in braunen Blättchen krystallisirenden Körper von der Formel $C_{12}H_{13}N$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dieser löst sich leicht in Alkohol und Benzol änd wird durch Wasser und Alkalien wie die Carbazol-Pikrinsäureverbindung zersetzt. Auch bei dieser Substanz gaben die Analysen Zahlen, die nicht so gut stimmen, wie es sonst bei den ähnlichen Körpern der Fall ist, doch beweisen dieselben die Richtigkeit obiger Formel.

0,6117 Grm. gaben 0,3808 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ und 0,2600 $C_{12}H_{13}N$.

0,5835 Grm. gaben 0,3545 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

| | Berechnet | Gefunden | |
|--------------------|---------------|----------|------|
| $C_{12}H_{13}N$ | 42,75 | 42,5 | — |
| $C_6H_2(NO_2)_3OH$ | 57,25 | 57,9 | 56,6 |
| | <hr/> 100,00. | | |

In welcher Beziehung das Hydrocarbazol zum Carbazol steht, wird sich erst entscheiden lassen, wenn auch die Constitution des Carbazolins aufgeklärt ist. Wir enthalten uns deshalb vorläufig, irgend eine Ansicht zu äußern.