

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität  
Göttingen.

---

Ueber Tetra- und Hexahydrocarbazolverbindungen  
und eine neue Carbazolsynthese;

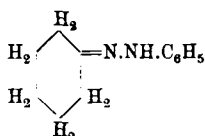
von *W. Borsche.*

(Mitbearbeitet von *A. Witte* und *W. Bothe.*)

(Eingelaufen am 14. December 1907.)

---

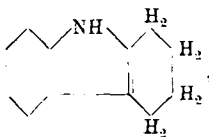
Schon vor einer ganzen Reihe von Jahren hat Drechsel beobachtet<sup>1)</sup>, dass *R-Hexanonphenylhydrazon*,



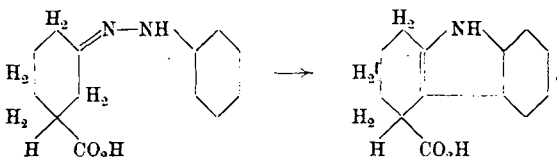
beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren nur zum kleinen Theil in *R-Hexanon* und *Phenylhydrazin* gespalten, in der Hauptsache aber anderweitig verändert wird. Es verliert ein Mol. Ammoniak und geht über in eine neue säurebeständige und schön krystallisirende Verbindung, die sich mit dem von Graebe durch Reduction des Carbazols gewonnenen *Tetrahydrocarbazol*,

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 69 (1888).  
Annalen der Chemie **359**. Bd.



identisch erwies. Drechsel's Angaben wurden später durch A. v. Baeyer bestätigt<sup>2)</sup> und durch analoge Beobachtungen am Phenylhydrazon der R-Hexanon-m-carbonsäure ergänzt<sup>3)</sup>:



Hier wie dort handelt es sich, wie leicht zu übersehen, um einen Specialfall der bekannten von Emil Fischer entdeckten Synthese von Indolen aus Aldehyd- und Ketonphenylhydrazonen, die augenscheinlich durch die cyclische Bindung des Ketoncarbonyls erleichtert wurde. Denn im Allgemeinen sind zu ihrer Vollendung erheblich energischere Reaktionsbedingungen, wie die oben erwähnten, erforderlich.

Zur Zeit ihrer Entdeckung war diese Tetrahydrocarbazolsynthese noch kaum einer weiteren Ausgestaltung fähig, da die cyclischen Ketone damals noch wenig bekannt und schwer in grösseren Mengen zu beschaffen waren. Heute gehören sie zu den bequem zugänglichen Präparaten. Und da inzwischen auch die Hydrocarbazole wegen ihrer möglichen Beziehungen zu den Alkaloiden der Strychningruppe ein erhöhtes Interesse gewonnen haben, — da es ferner nicht ausgeschlossen erschien, dass man sie durch geeignete Operationen in die nichthydrierten Carbazole würde überführen und so zu einer neuen Darstellungsmethode für diese würde gelangen können, habe ich mit den Herren A. Witte und W. Bothe zusammen das Studium dieser fast vergessenen Reaction wieder aufgenommen. Wir haben

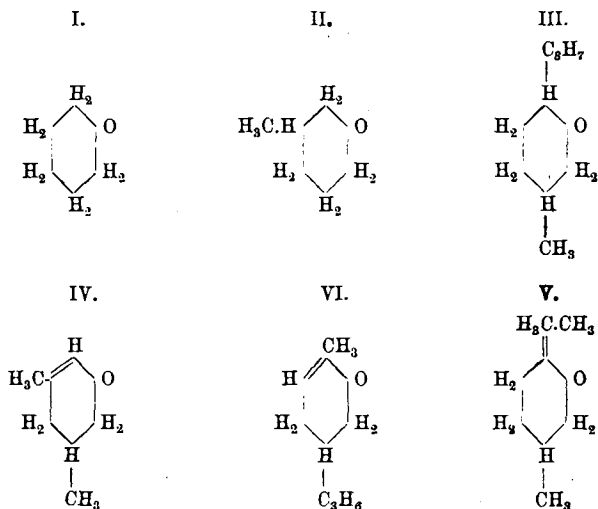
<sup>2)</sup> Diese Annalen **278**, 88 (1894).

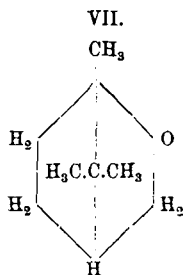
<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2184 (1889).

uns zunächst bemüht, uns auf experimentellem Wege Aufklärung über den Geltungsbereich der Reaction zu verschaffen, indem wir einerseits verschiedene hydroaromatische Ketone, andererseits neben dem Phenylhydrazon selbst auch Homologe und Substitutionsproducte desselben dazu heranzogen. Sodann haben wir an einigen Beispielen festgestellt, dass die Tetrahydrocarbazole ebenso leicht wie die einfachen Indole zwei Wasserstoffatome aufnehmen und in Hexahydrocarbazole übergehen, und haben diese etwas eingehender untersucht. Und schliesslich ist uns, nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, in einer ganzen Anzahl von Fällen auch die Wasserstoffabspaltung, die Umwandlung der Tetrahydrocarbazole in Carbazole, gelungen.

Was zunächst die *Darstellung von Tetrahydrocarbazolen aus den Phenylhydrazonen hydroaromatischer Ketone* anbetrifft, so haben wir ausser dem R-Hexanon selbst (I) noch folgende Ringketone dazu verwandt:

d-m-Methyl-R-hexanon (II), l-Menthon (III), Dimethyl-R-hexanon (IV), Pulegon (V), d-Carvon (VI) und d-Kampher (VIII):





neben dem Phenylhydrazin:

- p-Tolyldiazin,  $\text{H}_3\text{C.C}_6\text{H}_4.\text{NH.NH}_2$ ;
- as-m-Xylyldiazin,  $(\text{H}_3\text{C})_2.\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH.NH}_2$ ;
- Pseudocumyldiazin,  $(\text{H}_3\text{C})_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{NH.NH}_2$ ;
- $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyldiazin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH.NH}_2$ ;
- p-Methoxyphenyldiazin,  $\text{H}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4.\text{NH.NH}_2$ ;
- p-Aethoxyphenyldiazin,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{NH.NH}_2$ ;
- o- und p-Chlorphenyldiazin,  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{NH.NH}_2$ ;
- p-Bromphenyldiazin,  $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{NH.NH}_2$ ;
- o-, m- und p-Nitrophenyldiazin,  $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{NH.NH}_2$ .

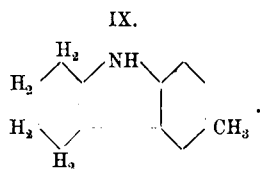
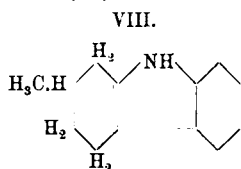
Und zwar studirten wir den Einfluss, den Veränderungen im Benzolkern des Phenylhydrazins auf den Reactionsverlauf ausüben, vor allem an den R-Hexanonhydrazonen. Um das Verhalten der verschiedenen Ketone dabei kennen zu lernen, bedienen wir uns ihrer m-Nitrophenylhydrazone, die meist ebenso wie die aus ihnen hervorgehenden Tetrahydrocarbazole durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Die Umwandlung selbst wurde durch kurzes Aufkochen des Ausgangsmateriales mit etwa der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (ein Vol. concentrirter Säure auf neun Vol. Wasser) herbeizuführen versucht. Sie erfolgte glatt bei den Hydrazonen des Hexanons, Methylhexanons und Menthons, blieb dagegen aus oder trat wenigstens nicht in nachweislichem Umfang ein beim Dimethyl-R-hexanon-, Pulegon- und d-Carvon-m-nitrophenylhydrazon, sowie beim d-Kampher-p-bromphenylhydrazon. Wir glauben daraus schliessen zu dürfen, dass Veränderungen an dem mit der Gruppe  $\text{NH.NH}_2$  verbundenen Benzolkern, falls nur noch Wasserstoff in Orthostellung zur Stickstoffseitenkette vorhanden

ist, für die Tetrahydrocarbazolbildung kaum ins Gewicht fallen, dass sich aber auf die angegebene Weise nur die Phenylhydrazone der *einfachen gesättigten* hydroaromatischen Ringketone unschwer in die zugehörigen Indole überführen lassen<sup>4)</sup>.

Dargestellt wurden auf dem angegebenen Wege von uns ausser dem längstbekannten einfachen *Tetrahydrocarbazol* folgende Homologe und Substitutionsproducte desselben<sup>5)</sup>:

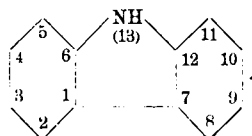
1) *4-Methyl-Δ<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol*<sup>6)</sup> aus 3-Methyl-R-hexanonphenylhydrazon (VIII).

2) *9-Methyl-Δ<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol* aus R-Hexanon-p-tolylhydrazon (IX).

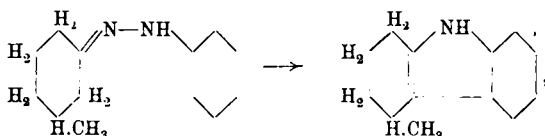


4) Auch die gesättigten penta- und heptacarbocyclischen Ketone liefern beim Erwärmen ihrer Phenylhydrazone mit verdünnter Schwefelsäure neuartige tricyclische Pyrrolderivate, über die ich bald Näheres hoffe berichten zu können.

5) Da für die Benennung der neuen Hydrocarbazole die übliche Bezeichnung der wasserstofftragenden Kohlenstoffatome des Carbazolmoleküls nicht ausreichte, haben wir uns bei ihrer Nomenclatur der folgenden erweiterten Bezifferung bedient:



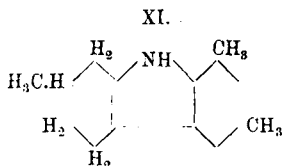
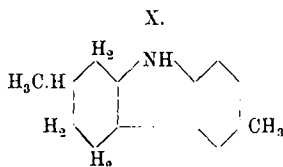
6) Beim Uebergange des 3-Methyl-R-hexanonphenylhydrazons in ein Tetrahydrocarbazol könnte sich die Doppelbindung auch nach der Methylgruppe hin lagern und statt des 4- ein *2-Methyl-Δ<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol* entstehen:



das zugehörige Carbazol erwies sich jedoch mit dem durch

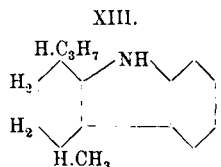
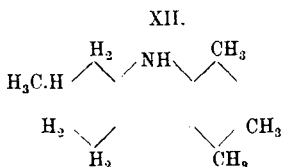
3) 4,9-Dimethyl- $A^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus 3-Methyl-R-hexanon-p-tolyldiazon (X).

4) 4,9,11-Trimethyl- $A^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus 3-Methyl-R-hexanon-as-m-xylyldiazon (XI).



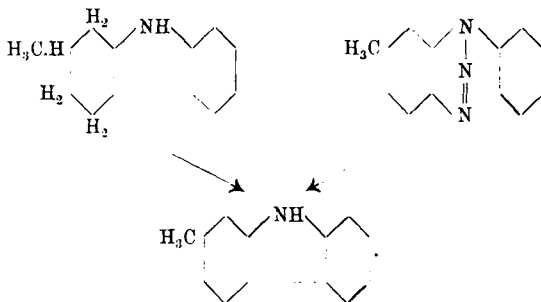
5) 4,8,9,11-Tetramethyl- $A^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus 3-Methyl-R-hexanonpseudocumylhydrazon (XII).

6) 2-Methyl-5-isopropyl- $A^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus 1-Menthonphenylhydrazon (XIII).



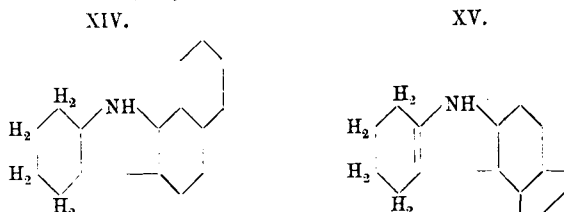
7)  $A^{1(6)}$ -Tetrahydrobenzo- $\alpha$ -naphthindol aus R-Hexanon- $\alpha$ -naphthylhydrazon (XIV).

trockne Destillation des 3-Phenyl-3,4-aziminotoluols entstehenden Product identisch:



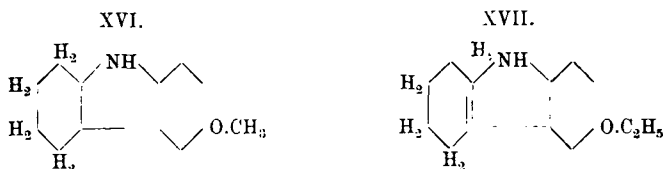
Daraus geht hervor, dass der Tetrahydroverbindung die Formel zukommt, die wir ihr zuschreiben, dass also beim Uebergang des 3-Methyl-R-hexanonphenylhydrazons in das Carbazolderivat der Benzolkern in p- und nicht in o-Stellung zum Methyl in den hy-

8)  $\mathcal{L}^{1(6)}$ -Tetrahydrobenzo- $\beta$ -naphhtindol aus R-Hexanon- $\beta$ -naphhtylhydrazon (XV).



9) 9-Methoxy- $\mathcal{L}^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-p-methoxyphenylhydrazon (XVI).

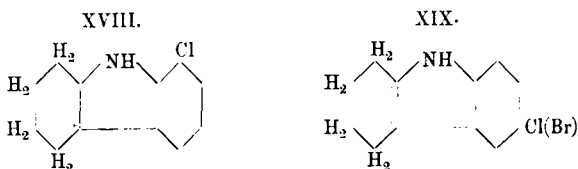
10) 9-Aethoxy- $\mathcal{L}^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-p-äthoxyphenylhydrazon (XVII).



11) 11-Chlor- $\mathcal{L}^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-o-chlorphenylhydrazon (XVIII).

12) 9-Chlor- $\mathcal{L}^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-p-chlorphenylhydrazon (XIX).

13) 9-Brom- $\mathcal{L}^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-p-bromphenylhydrazon (XIX).

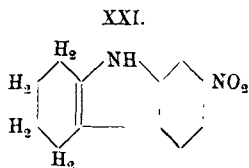
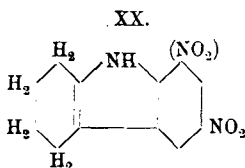


14) 9-Nitro- $\mathcal{L}^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-p-nitrophenylhydrazon (XX).

droaromatischen Kern eingegriffen hat, — eine Thatsache, die auch für die Beurtheilung der Constitution einiger anderer von uns aus dem 3-Methylhexanon gewonnenen Tetrahydrocarbazole und Carbazole (X—XII, XXVII—XXIX) von Wichtigkeit ist.

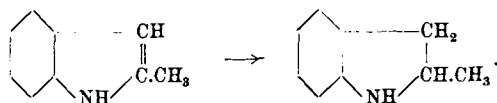
15) 11-Nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-o-nitrophenylhydrazon (XX).

16) 10-Nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol aus R-Hexanon-m-nitrophenylhydrazon (XXI).



Da das Tetrahydrocarbazol bereits wiederholt untersucht worden ist und neue Resultate, die für uns im Augenblicke von Interesse gewesen wären, von einem eingehenderen Studium aller dieser Verbindungen nicht erwartet werden konnten, haben wir vorläufig darauf verzichtet und sie in einigen Fällen, in denen sich ihrer Reinigung besondere Schwierigkeiten entgegenstellten, gar nicht isolirt, sondern die Rohproducte gleich auf die Carbazole weiter verarbeitet. Im Uebrigen lassen sie sich zum Theil sehr gut durch Destillation unter vermindertem Drucke von harzigen Beimengungen befreien; manche, namentlich die halogenirten und nitrirten Verbindungen, sind äusserst krystallisationsfähig und können schon durch einfaches Umlösen leicht rein erhalten werden.

Jackson<sup>7)</sup> und später Bamberger<sup>8)</sup> haben gezeigt, dass sich Indole in saurer Lösung leicht zu Dihydroindolen reduciren lassen:



Wir zogen daraus den Schluss, dass es auch zur Darstellung der Hexahydrocarbazole aus den Tetrahydroverbindungen nicht des von Graebe und Glaser<sup>9)</sup> eingeschlagenen ener-

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 833 (1881).

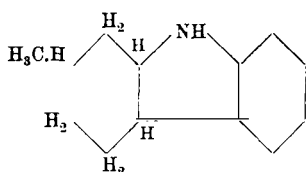
<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1285 ff. (1893).

<sup>9)</sup> Diese Annalen **163**, 352 (1872).

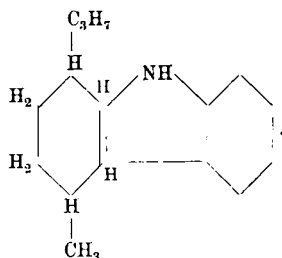


gischen Verfahrens (Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoff im Einschmelzrohre) bedürfen würde, und fanden denn auch wirklich, dass sich die weitere Hydrirung der Tetrahydrocarbazole schon durch einfaches Erwärmen mit Zinn und Salzsäure glatt bewirken lässt. So gewannen wir ausser dem Graebeschen „Carbazolin“ auch noch *4-Methylhexahydrocarbazol* (XXII) und *2-Methyl-5-isopropylhexahydrocarbazol* (XXIII):

XXII.



XXIII.



Alle drei sind bei Zimmertemperatur feste, wohlkristallisierte Substanzen, die sich, wie die von Bamberger daraufhin untersuchten Dihydroindole, chemisch völlig wie die am Stickstoff monoalkylirten Aniline verhalten und leicht in Nitrosoverbindungen, Harnstoffe u. s. w. übergeführt werden können; wir kommen darauf weiter unten im experimentellen Theile noch ausführlicher zurück.

Für die *Abspaltung von Wasserstoff aus dem Tetrahydrocarbazolmolekül* erwies sich als geeignetestes Verfahren die Destillation der hydrirten Verbindungen über fein vertheiltes und nicht allzuhoch erhitzen Bleioxyd. Einige Versuche, sie nach dem Vorgange von Sabatier und Senderens<sup>10)</sup> durch die katalytische Wirkung frisch reducirten Kupfers zu erreichen, lieferten kein sonderlich befriedigendes Resultat. Unsere Dehydrirungsmethode kann natürlich mit Erfolg nur auf diejenigen Tetrahydrocarbazole angewandt werden, die unzersetzt sich ver-

<sup>10)</sup> Compt. rend. **136**, 921, 983. Vergl. dazu auch Mannich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 160 (1907).

flüchtigen und dem Bleioxyd keine sonstigen Angriffspunkte bieten. Sie lässt sich in Folge dessen auf die nitrierten Tetrahydrocarbazole überhaupt nicht übertragen. Bei den beiden Chlortetrahydrocarbazolen gelang zwar die Entfernung der vier überschüssigen Wasserstoffatome, gleichzeitig wurde aber auch das Chlor herausgenommen und statt der erwarteten Chlorcarbazole bildete sich in beiden Fällen gewöhnliches Carbazol. Dagegen gewannen wir auf die angegebene Weise aus den zugehörigen Tetrahydroverbindungen ohne Schwierigkeit:

*Carbazol* (XXIV);

*2-Methylcarbazol* (XXV) aus VIII;

*3-Methylcarbazol* (XXVI) aus IX;

*2,6-Dimethylcarbazol* (XVII) aus X;

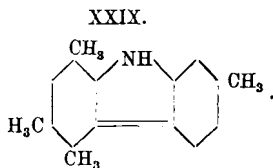
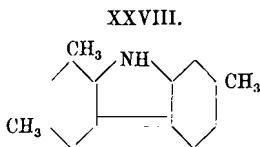
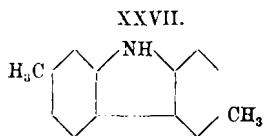
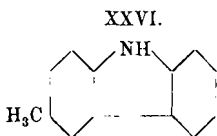
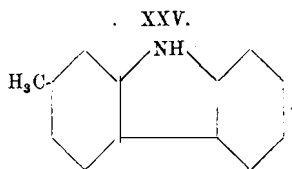
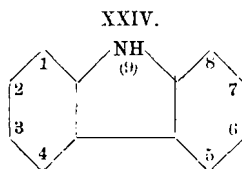
*1,3,7-Trimethylcarbazol* (XXVIII) aus XI;

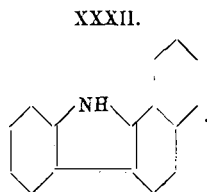
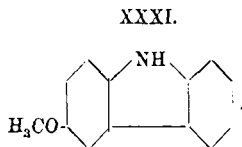
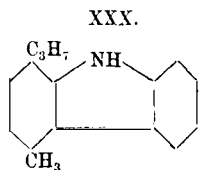
*1,3,4,7-Tetramethylcarbazol* (XXIX) aus XII;

*4-Methyl-1-isopropylcarbazol* (XXX) aus XIII;

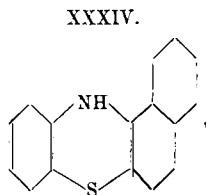
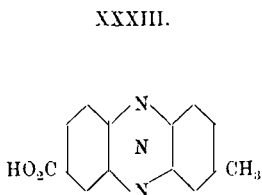
*3-Methoxycarbazol* (XXXI) aus XVI;

*Benzo- $\alpha$ -naphthindol* (XXXII) aus XIV:





Von diesen Verbindungen ist, ausser dem Carbazol selbst, soweit wir feststellen konnten, bisher nur das *3-Methylcarbazol* (XXVI) und das *Benzo- $\alpha$ -naphthindol* (XXXII) bekannt. Jenes wurde zuerst von Ullmann<sup>11)</sup> durch trockne Destillation von Methylphenaziminobenzolcarbonsäure (XXXIII) mit CaO,



letzteres von Kym<sup>12)</sup> aus Thiophenyl- $\alpha$ -naphthylamin (XXXIV) durch Erhitzen mit Kupferpulver gewonnen. In beiden Fällen stimmten die Eigenschaften der von uns dargestellten Verbindungen mit den früheren Angaben überein.

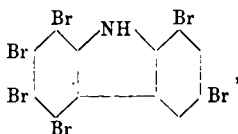
<sup>11)</sup> Diese Annalen **332**, 89 (1904).

<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2465 (1890).

**Experimenteller Theil.****I. Tetrahydrocarbazole.***Tetrahydrocarbazol.*

Zur Darstellung des Tetrahydrocarbazols aus R-Hexanon wurden 10 g Keton mit 11 g Phenylhydrazin vermischt, die alsbald unter lebhafter Erwärmung mit einander reagirten und zu einem Krystallkuchen erstarrten. Dieser wurde mit etwa 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (ein Vol. concentrirter Säure auf neun Vol. Wasser) übergossen, aufgeköcht und dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Dabei schied sich das rohe Tetrahydrocarbazol über der wässrigen Flüssigkeit als rotbraunes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel ab; in der Säure blieb nur eine geringe Menge davon gelöst. Es kann durch Destillation entweder mit überhitztem Wasserdampf oder besser unter vermindertem Druck gereinigt werden und bildet dann weisse, perlmutterglänzende, fast geruchlose Blättchen, deren Schmelzpunkt wir bei  $116^{\circ}$  beobachteten (die Literaturangaben schwanken zwischen  $108^{\circ}$  und  $120^{\circ}$ ).

Einige Versuche, das so gewonnene Tetrahydrocarbazol in Eisessig gelöst mit höchst concentrirter Salpetersäure oder durch Einleiten von Stickoxyden zu nitriren, hatten keinen rechten Erfolg. Die *n-Nitrosoverbindung* erhielten wir nur in zähen, röthlichgelben Oeltröpfchen. Dagegen lieferte uns die Einwirkung von Brom auf Tetrahydrocarbazol eine neue, gut charakterisirte Substanz, deren Zusammensetzung etwa der Formel  $C_{12}H_7NBr_6$  entsprach. Ihre Eigenschaften lassen allerdings eher auf einen noch geringeren Wasserstoffgehalt, etwa auf ein *Hexabromcarbazol*,  $C_{12}H_3NBr_6$ ,



schliessen.

2 g Tetrahydrocarbazol wurden in 10 ccm warmem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 12 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Unter stromweisem Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen und freiwilliger Erwärmung schied sich ein schweres, gelbliches, feinkrystallinisches Pulver ab, das von keinem der üblichen organischen Lösungsmittel in merklichem Maasse aufgenommen und deshalb zur Analyse nur durch Auskochen mit Alkohol und Aether gereinigt wurde. Es veränderte sich bis 300° erhitzt nicht sichtbar.

0,1647 g gaben 0,1326 CO<sub>2</sub> und 0,0282 H<sub>2</sub>O.

0,1644 g „ 0,2886 AgBr.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NBr <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> NBr <sub>6</sub>	
C	22,32	22,47	22,26
H	1,09	0,47	1,92
Br	74,40	74,87	74,70

Die Verbindung wurde durch längeres Erwärmen mit alkoholischem Alkali ebensowenig verändert, wie durch zweitägiges Digeriren mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure.

Aus dem Alkohol, der zum Auskochen des Rohproductes verwandt worden war, wurde durch Wasserzusatz eine kleine Menge eines äusserlich der Hexabromverbindung sehr ähnlichen Körpers erhalten, der aber schon um 230° schmolz. Sein Bromgehalt deutete auf das Vorliegen einer tetrabromirten Verbindung:

0,1666 g gaben 0,2466 AgBr

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> NBr <sub>4</sub>	
Br	66,23	62,84

#### 4-Methyl-A<sup>(6)</sup>-tetrahydrocarbazol (VIII).

Gleiche Mengen 3-Methyl-R-hexanon und Phenylhydrazin wurden ohne Verdünnungsmittel mit einander condensirt und das rohe Hydrazon sogleich durch Erwärmen mit dem zehnfachen Quantum verdünnter Schwefelsäure in das Indol ver-

wandelt. Dieses schied sich zunächst als dunkelbraune, lederartig zähe Masse ab. Es wurde in Aether gelöst, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abtreiben des Aethers unter vermindertem Drucke destillirt. Dabei ging ein farbloses Oel über, das schnell erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 94° schmolz.

0,1538 g gaben 0,4740 CO<sub>2</sub> und 0,1114 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N	Gefunden
C	84,25	84,25
H	8,16	8,11

In Toluol mit Pikrinsäure zusammengebracht liefert es ein in braunrothen Blättchen vom Schmelzp. 155° krystallisirendes *Pikrat*.

0,1392 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 23° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden
N	13,46	13,66

*9-Methyl-Δ<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol (IX).*

5 g p-Tolyldiazin wurden in 10 ccm Alkohol mit der berechneten Menge R-Hexanon in Reaction gebracht. Nach zwölfstündigem Stehen wurde das Condensationsproduct durch Wasser ausgefällt, einige Stunden absitzen gelassen und nach dem Abgiessen der wässrigen Mutterlauge ohne weitere Reinigung verarbeitet.

Das rohe Indol bildete eine dunkelgefärbte Krystallmasse, die getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzp. 141—142° ergab.

0,1464 g gaben 0,4546 CO<sub>2</sub> und 0,1112 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N	Gefunden
C	84,25	84,68
H	8,16	8,50

*4,9-Dimethyl- $\mathcal{A}^{1(6)}$ -tetrahyrcarbazol (X).*

13 g p-Tolylhydrazin wurden unter Zusatz von 20 ccm Alkohol mit 12 g 3-Methylhexanon condensirt. Die Mischung erstarrte bald zu einem dicken Brei von Krystallen, die nach dem Abpressen auf Thon bei etwa 90° schmolzen. Sie wurden abgesaugt und mit Schwefelsäure aufgeköcht. Dabei schied sich ein Theil des Indols als zähes, dunkelbraunes Harz ab, der Rest langsam im Verlauf mehrerer Tage in schönen, fast farblosen Kryställchen. Aus Methylalkohol erhielten wir es in derben, wasserhellen, bei 146° schmelzenden Krystallen.

0,1496 g gaben 0,4638 CO<sub>2</sub> und 0,1146 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N	
C	84,35	84,55
H	8,60	8,60

Das *Pikrat der Base* bildet dunkelrothe, bei 129° schmelzende Blättchen.

*2-Methyl-5-isopropyl- $\mathcal{A}^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol (XIII).*

50 g Menthon wurden mit 38 g Phenylhydrazin etwa zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte die Mischung zu einem festen Kuchen farbloser, von einem gelblichen Oele durchtränkter Nadeln, die auf Thon abgepresst bei 53° schmolzen und sich an der Luft rasch veränderten.

Das Indol daraus, in der üblichen Weise dargestellt, fiel zum Theil von selbst als dunkelbraunes Oel aus, zum Theil wurde es erst beim Neutralisiren der sauren wässrigen Flüssigkeit gewonnen. Es wurde in Aether gelöst, getrocknet und dann bei etwa 15 mm Druck destillirt. Bei 150—200° ging ein schwerflüssiges, gelbliches Oel über, das auch bei längerem Stehen nur langsam und unvollkommen erstarrte. Nach einigen Wochen wurden die abgeschiedenen Krystalle gesammelt. Aus verdünntem Methylalkohol kamen sie in wasserhellen Prismen heraus, die sich bei 114,5° verflüssigten.

0,1508 g gaben 0,4666 CO<sub>2</sub> und 0,1248 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N	
C	84,51	84,49
H	9,31	9,28

*A<sup>1(6)</sup>-Tetrahydrobenzo- $\alpha$ -naphtindol (XIV).*

20 g salzsaures  $\alpha$ -Naphtylhydrazin wurden in alkoholischer Lösung mit 14 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt, vom ausfallenden Kochsalz abfiltriert und dann 10 g R-Hexanon hinzugefügt. Nach einiger Zeit begann das  $\alpha$ -Naphtylhydrazon in farblosen Nadeln auszukrystallisieren. Als ihre Menge nicht mehr zunahm, wurden sie abfiltriert und, da sie sich als ziemlich veränderlich erwiesen, ohne weitere Untersuchung mit Schwefelsäure erwärmt.

Das rohe Indol war durch etwas dunkelgrünes Harz verunreinigt, von dem es aber durch Umkrystallisieren aus Ligroin leicht befreit werden konnte. Es setzte sich daraus in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln ab, die bei 139—140° schmolzen.

0,1402 g gaben 0,4468 CO<sub>2</sub> und 0,0898 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N	
C	86,82	86,91
H	6,83	7,17

*A<sup>1(6)</sup>-Tetrahydrobenzo- $\beta$ -naphtindol (XV).*

Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie das  $\alpha$ -Isomere aus  $\beta$ -Naphtylhydrazin und R-Hexanon gewonnen und gereinigt. Sie bildete derbe, weisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 152°.

0,1580 g gaben 0,5046 CO<sub>2</sub> und 0,1040 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N	
C	86,82	87,10
H	6,83	7,37



*9-Methoxy- $A^{(6)}$ -tetrahydrocarbazol (XVI).*

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Körpers gewannen wir, indem wir 18 g p-Methoxyphenylhydrazinchlorhydrat in 150 cm Alkohol gelöst unter Zugabe von 15 g krystallisiertem Natriumacetat mit 10 g R-Hexanon reagieren liessen. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser verdünnt, von dem dadurch abgeschiedenen braunen Oele decantirt und letzteres mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgeköcht. Das Indol erstarrte theilweise krystallinisch. Es wurde mit Chloroform aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und dann durch Vacuumdestillation gereinigt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte es in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 94—95°.

0,1320 g gaben 0,3757 CO<sub>2</sub> und 0,0924 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ON	
C	77,55	77,62
H	7,51	7,83

*9-Aethoxy- $A^{(6)}$ -tetrahydrocarbazol (XVII)*

wurde aus salzsaurem p-Aethoxyphenylhydrazin und R-Hexanon in derselben Weise wie die Methoxyverbindung gewonnen. Durch Vacuumdestillation von dunkelgefärbten, harzigen Verunreinigungen befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne, farblose Nadeln, die sich bei 87—88° verflüssigen.

0,1584 g gaben 0,4551 CO<sub>2</sub> und 0,1150 H<sub>2</sub>O.

0,1312 g „ 7,5 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ON	
C	78,08	78,36
H	7,95	8,12
N	6,52	6,45

*11-Chlor- $A^{(6)}$ -tetrahydrocarbazol (XVIII),*

aus 12 g o-Chlorphenylhydrazinchlorhydrat + 10 g krystallisiertem Natriumacetat und 8 g R-Hexanon durch Condensation

in alkoholischer Lösung und Ammoniakabspaltung aus dem Rohhydrazon dargestellt, wird ebenfalls am bequemsten durch Destillation unter vermindertem Drucke gereinigt. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin krystallisirt es in farblosen Prismen vom Schmelzp. 55—56°.

0,1470 g gaben 9,3 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}NCl$	
N	6,83	7,07

*9-Chlor-A<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol (XIX).*

Wenn man p-Chlorphenylhydrazin (7 g) mit R-Hexanon (5 g) in Alkohol (50 ccm) gelöst einen Tag lang stehen lässt und dann mit Wasser verdünnt, fällt ein gelbliches Oel aus, das bald zu farblosen, bei 54—55° schmelzenden Nadelchen erstarrt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verflüssigen sie sich anfänglich, werden aber bald wieder fest und krystallinisch und krystallisiren nunmehr aus Alkohol in prachtvollen Nadeln vom Schmelzp. 138° und dem von der Formel  $C_{12}H_{12}NCl$  geforderten Stickstoffgehalt.

0,1322 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}NCl$	
N	6,83	7,14

*9-Brom-A<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol (XIX),*

aus p-Bromphenylhydrazin und R-Hexanon ebenso wie die Chlorverbindung gewonnen, scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Methylalkohol in dünnen, farblosen Tafelchen ab, deren Schmelzpunkt wir bei 153° beobachteten.

0,1548 g gaben 0,3283 g CO<sub>2</sub> und 0,0695 H<sub>2</sub>O.

0,1032 g „ 0,0768 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}NBr$	
C	57,58	57,84
H	4,83	5,02
N	31,97	31,61

*9-Nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol (XX).*

p-Nitrophenylhydrazin (9 g) und R-Hexanon (6 g) reagieren in Alkohol (150 ccm) gelöst sehr bald mit einander. Das Hydrazon scheidet sich grösstentheils in dunkelgelben Nadeln ab, der Rest wird beim Verdünnen der Mutterlaugen gewonnen. Schmelzpunkt, nach einmaligem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol, 146—147°.

0,1190 g gaben 0,2701 CO<sub>2</sub> und 0,0723 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	
C	61,74	61,90
H	6,48	6,80

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert es zunächst eine lehmfarbig getrübe Lösung, die sich aber bald unter Abscheidung braunrother Kryställchen klärt. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 174° und erwiesen sich bei Analyse als das erwartete Indol.

0,1474 g gaben 0,3606 CO<sub>2</sub> und 0,0730 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
C	66,61	66,72
H	5,59	5,55

*11-Nitro- $\Delta^{1(6)}$ -tetrahydrocarbazol (XX).*

R-Hexanon-o-nitrophenylhydrazon wurde unter denselben Bedingungen wie die p-Nitroverbindung gewonnen. Aus seiner methylalkoholischen Lösung krystallisirt es in prächtigen, flachen, goldbraunen Nadeln vom Schmelzp. 74°.

0,1521 g gaben 23,5 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
N	18,02	18,17

Das zugehörige Indol wird aus Methylalkohol in grossen, gelbbraunen Krystallblättern vom Schmelzp. 148—149° erhalten.

0,1448 g gaben 0,3510 CO<sub>2</sub> und 0,0752 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N	
C	66,61	66,69
H	5,59	5,57

*10-Nitro-A<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol (XX).*

Ebenso wie die o- und die p-nitrierten Verbindungen sind auch R-Hexanon-m-nitrophenylhydrazon und das daraus hervorgehende Tetrahydrocarbazol durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Ersteres wird aus Methylalkohol in feurig-rothen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 102—103° erhalten,

0,1610 g gaben 25,5 ccm Stickgas bei 24° und 770 mm Druck.

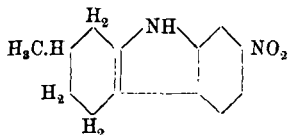
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	
N	18,02	18,01

letzteres in granatrothen Kryställchen vom Schmelzp. 151—152°.

0,1518 g gaben 0,3696 CO<sub>2</sub> und 0,0787 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
C	66,61	66,40
H	5,59	5,80

*4-Methyl-10-nitro-A<sup>1(6)</sup>-tetrahydrocarbazol,*



Zur Darstellung des Hydrazons wurden 5,8 g 3-Methyl-R-hexanon mit 7,8 g m-Nitrophenylhydrazin zusammen in 100 ccm Alkohol gelöst und nach eintägigem Stehen durch Wasser ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz es bei 90°. Es scheint aber leicht dadurch zu verschmieren.

0,1474 g gaben 21,6 ccm Stickgas bei 10° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	
N	17,09	17,00

Das daraus bereitete Methylnitrotetrahydrocarbazol war ziemlich stark durch harzige Nebenproducte verunreinigt und konnte erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol davon befreit werden. Es bildete schliesslich rothbraune Krystalle vom Schmelzp. 147—148°.

0,1404 g gaben 0,3492 CO<sub>2</sub> und 0,0757 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
C	68,12	67,98
H	5,67	5,91

*Dimethyl-R-hexenon (IV) und m-Nitrophenylhydrazin.*

Dimethyl-R-hexenon-m-nitrophenylhydrazon krystallisirte aus einer alkoholischen Lösung seiner Componenten direct in schönen rubinrothen Prismen vom Schmelzp. 140° aus.

0,1454 g gaben 21 ccm Stickgas bei 15° und 737 mm Druck.

0,1469 g „ 21,9 ccm Stickgas „ 23° „ 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	
N	16,45	16,42 16,41

Das Hydrazon löste sich glatt in warmer verdünnter Schwefelsäure, ohne dass sich bei weiterem Erwärmen wieder etwas aus der Lösung ausgeschieden hätte. Zusatz von überschüssiger Natronlauge lieferte eine schmutzig rothbraune Fällung, die nach wiederholtem Umkrystallisiren nur wenig höher als das Ausgangsmaterial schmolz; Ammoniak liess sich in der alkalischen Flüssigkeit nicht mit Sicherheit nachweisen, in irgendwie erheblichem Maasse hatte die Indolbildung also jedenfalls nicht stattgefunden.

*Pulegon (V)*

lieferte mit m-Nitrophenylhydrazin nur ein zähflüssiges Condensationsproduct; es wurde in der üblichen Weise mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, aber ohne den gewünschten Erfolg.

*d-Carvon und m-Nitrophenylhydrazin.*

1,5 g *d*-Carvon-*m*-nitrophenylhydrazon (aus verdünntem Methylalkohol orangerrothe Nadeln vom Schmelzp. 105—106°) gingen beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bis auf einen geringen, öligen, dunkelbraunen Rückstand in Lösung, die weder bei weiterem Erwärmen noch beim Verdünnen mit Wasser etwas abschied. Beim Alkalisichmachen trübte sie sich milchig, es trat starker Nitrobenzolgeruch auf, Ammoniak liess sich dagegen nicht nachweisen.

Ebenso ergebnisslos verliefen unsere Versuche, vom *d*-Carvon-*p*-nitrophenylhydrazon, rothbraunen, bei 174—175° schmelzenden Nadeln, und dem schon seit langem bekannten, einfachen *d*-Carvonphenylhydrazon zu Carbazolderivaten zu gelangen.

*d-Kampher-p-bromphenylhydrazon*

wurde nach der Vorschrift von Tiemann<sup>13)</sup> in farblosen, bei 102—103° schmelzenden Krystallblättern gewonnen. Beim Kochen mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure schmolzen sie zu einem dunkel gefärbte Oele zusammen, das beim Erkalten amorph erstarrte, aber bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Methylalkohol das Ausgangsmaterial grösstentheils unverändert zurück lieferte. Die davon abgegossene Schwefelsäure entwickelte demgemäss mit Natronlauge übersättigt und aufgeköcht keine Spur Ammoniak.

**II. Hexahydrocarbazole.***Hexahydrocarbazol (Carbazolin), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N.*

5 g rohes Tetrahydrocarbazol wurden mit 10 ccm Alkohol, 10 ccm concentrirter Salzsäure und 10 g granulirtem Zinn auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs dunkelrothe Farbe der Mischung in hellgelb umgeschlagen war. Dann, nach etwa drei Stunden, wurde vom ungelösten Zinn abfiltrirt,

<sup>13)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2191 (1895).

mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Dieser führte ein farbloses Oel mit sich, das zum Theil schon im Kühler krystallinisch erstarrte, nach dem Umkrystalliren bei 96° schmolz und in seinen Eigenschaften auch sonst mit den Angaben von Graebe und Glaser übereinstimmte. Ausbeute etwa 3 g.

Die *n*-Nitrosoverbindung des Hexahydrocarbazols haben wir nun in Form eines gelblichen, zähen Oeles erhalten, das auch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator keine Neigung zum Erstarren zeigte.

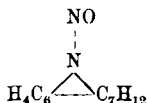
#### 4-Methylhexahydrocarbazol (XXII).

10 g rohes 4-Methyl-*J*<sup>(6)</sup>-tetracarbazol wurden genau in derselben Weise wie das Tetrahydrocarbazol in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt. Als die Reduction beendet war, wurde mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und stark eingeeengt. Natriumcarbonat fällte dann das Reactionsproduct in weisslichen, krystallinischen Flocken, die sich aus heissem, verdünntem Alkohol in prachtvollen, oft mehrere Centimeter langen, farblosen, dünnen Prismen abschieden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 111°.

0,1452 g gaben 0,4462 CO<sub>2</sub> und 0,1196 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N	
C	83,87	83,81
H	9,09	9,21

#### *n*-Nitroso-4-methylhexahydrocarbazol,



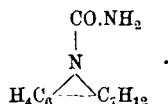
0,6 g Methylhexahydrocarbazol wurden in der berechneten Menge (10 ccm) verdünnter Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung langsam mit der äquimolekularen Menge Nitritlösung versetzt. Die Nitrosoverbindung fiel dabei als hellgelbes, schnell

erstarrendes Oel aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bildete sie feine, bei 62° schmelzende Nadelchen.

0,1620 g gaben 0,4286 CO<sub>2</sub> und 0,1070 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	
C	72,15	72,22
H	7,46	7,41

*n*-Carbamino-4-methylhexahydrocarbazol,

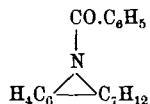


Wenn man äquimolekulare Mengen Methylhexahydrocarbazolchlorhydrat und Kaliumcyanat in wässriger Lösung mit einander reagiren lässt, fällt ein farbloses Oel aus, das rasch zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in farblosen Kryställchen ab, die den Schmelzpunkt 153 -- 154° und die Zusammensetzung des erwarteten Harnstoffs zeigen.

0,1370 g gaben 0,3676 CO<sub>2</sub> und 0,0950 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	
C	73,04	73,18
H	7,83	7,98

*n*-Benzoyl-4-methylhexahydrocarbazol,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 8 g Methylhexahydrocarbazol in 100 ccm zehnpromcentiger Natronlauge suspendirt und mit 12 g Benzoylchlorid durchgeschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Das Reactionsproduct, eine feste, weisse Masse, wurde aus verdünntem Alkohol in prächtigen, farblosen Prismen vom Schmelzpt. 89° erhalten.



0,1320 g gaben 0,4000 CO<sub>2</sub> und 0,0864 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> ON	Gefunden
C	82,42	82,63
H	7,27	7,32

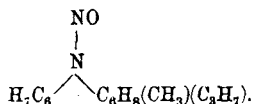
*2-Methyl-5-isopropylhexahydrocarbazol* (XXIII).

10 g rohes Methylisopropyltetrahydrocarbazol, wie es durch Erwärmen von Menthonphenylhydrazon mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, wurden ohne weitere Reinigung in der wiederholt beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt, dann mit Wasser verdünnt, entzint, filtrirt und stark eingeengt. Dann wurde das Hexahydroproduct mit Natriumcarbonat ausgefällt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt; es bildete dann feine, weisse, seidenglänzende Nadelchen, die bei 71° schmolzen.

0,1686 g gaben 0,5192 CO<sub>2</sub> und 0,1556 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N	Gefunden
C	83,84	83,98
H	10,04	10,32

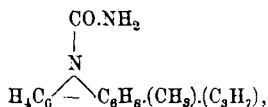
*n-Nitroso-2-methyl-5-isopropylhexahydrocarbazol*,



Krystallisirt aus Ligroin in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 140—141°.

0,1538 g gaben 0,4312 CO<sub>2</sub> und 0,1244 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> ON <sub>2</sub>	Gefunden
C	73,47	73,59
H	8,87	8,71

*n*-Carbamido-2-methyl-5-isopropylhexahydrocarbazol,

aus Methylisopropylhexahydrocarbazolchlorhydrat und Kaliumcyanat in der üblichen Weise dargestellt, scheidet sich aus seiner methylalkoholischen Lösung in langen, farblosen Nadeln ab, die sich bei 87—88° verflüssigen.

### III. Carbazolsynthesen.

Die Dehydrierung des Tetrahydrocarbazols und seiner Homologen gelingt, wie wir bereits in der Einleitung erwähnten, am bequemsten, indem man die hydrierten Verbindungen langsam über gelinde erhitztes Bleioxyd destillirt. Wir verfahren dabei folgendermassen:

Ein auf der einen Seite zu einer Capillare ausgezogenes Verbrennungsrohr wurde zunächst mit einer etwa 10 cm langen Schicht von Bleioxyd-Bimsstein — erbsengrossen Bimssteinstückchen, die mit einem Brei von Bleioxyd und Wasser überzogen und dann im Trockenschranke sorgfältig getrocknet waren — und dann mit der mit Bleioxyd gut gemischten Substanz<sup>14)</sup> beschickt. Der Rest des Rohres wurde mit Bleioxyd-Bimsstein gefüllt, und zwar so, dass eine Strecke von 10—15 cm vom offenen Ende an frei davon blieb. Dieses Stück ragte bei der Destillation aus dem Ofen heraus und wurde durch einen darüber gestülpten geräumigen Erlenmeyerkolben verschlossen.

War alles so weit vorbereitet, so wurde zunächst die substanzfreie Bleioxyd-Bimssteinschicht mit kleinen Flammen erhitzt (wie hoch man die Temperatur in jedem einzelnen Falle

<sup>14)</sup> Wir verwandten dazu gewöhnlich die Rohproducte, die aus den Hydrazonen beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden.

zu steigern hat, ermittelt man am besten durch einen Vorversuch) und dann die Substanz, indem man nach und nach die nach dem ausgezogenen Röhrende zu liegenden Flammen entzündete, in einem langsamen Luft- oder Kohlensäurestrom über destillirt. Die Hauptmenge des Destillats setzte sich meist schon im freien Theile des Rohres ab, der Rest verdichtete sich in dem vorgelegten Kolben. Waren ihm noch erhebliche Mengen Tetrahydroverbindung beigemischt, so wurde es noch einmal in derselben Weise behandelt. Die rohen Reactionsproducte führten wir dann zur Entfernung der letzten Verunreinigungen in ihre meist gut krystallisirenden Pikrate über, aus denen die Carbazole durch Ammoniak leicht wieder regenerirt werden können.

Auf diese Weise gewannen wir aus den zugehörigen, weiter oben beschriebenen Tetrahydroverbindungen:

### Carbazol.

Das zweimal über Bleioxyd destillirte Reactionsproduct aus 5 g Tetrahydrocarbazol schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei  $238^{\circ}$  und lieferte mit Pikrinsäure die charakteristischen, hellrothen Nadeln des *Carbazolpikrates* vom Schmelzp.  $182^{\circ}$ .

Dass auch 9- und 11-Chlortetrahydrocarbazol bei der Destillation über Bleioxyd ausschliesslich Carbazol liefern, wurde bereits in der Einleitung erwähnt.

### 2-Methylcarbazol (XXV).

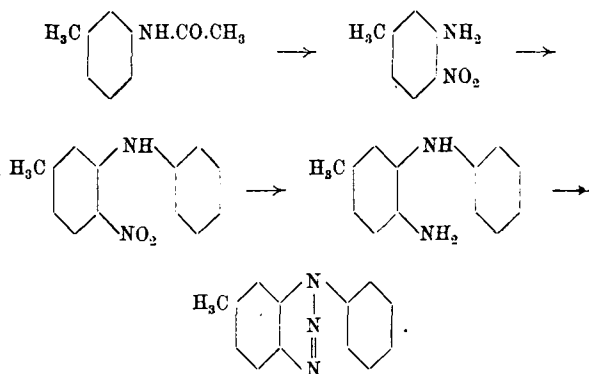
Aus 5 g rohem 4-Methyl- $\mathcal{A}^{(6)}$ -tetrahydrocarbazol wurden etwa 2 g Methylcarbazol erhalten. Aus Alkohol krystallisirt die Base in farblosen Krystallblättchen vom Schmelzp.  $259^{\circ}$ .

0,1138 g gaben 0,3594  $\text{CO}_2$  und 0,0622  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$	
C	86,19	86,13
H	6,08	6,13

ibr *Pikrat* aus Benzol in hellrothen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 167°.

Dasselbe Methylcarbazol wird, wie wir bereits weiter oben erwähnten, auch erhalten, wenn man *3-Phenyl-3,4-azimino-toluol* der trocknen Destillation unterwirft. Zur Darstellung dieses Aziminokörpers gingen wir aus vom *Acet-m-toluidid*. Dieses liefert, unter Eiskühlung in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 gelöst, in der Hauptsache *3-Acetylamino-6-nitrotoluol*. Die daneben in geringer Menge entstehende Acetylverbindung des *3-Amino-4-nitrotoluols*, auf die es uns ankam, kann aber nach der vor Kurzem von Witt für die Trennung von *o*- und *p*-Nitroacetanilid angegebenen Methode<sup>15)</sup> ohne grossen Zeitverlust aus dem Reaktionsgemisch isolirt werden. Wir führten es in genauem Anschluss an frühere Angaben<sup>16)</sup> durch Erhitzen mit Brombenzol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferbronze in das bis dahin unbekannte *3-Phenylamido-4-nitrotoluol* über, das auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daraus in schönen, braunen Nadeln krystallisirt. Es geht in der loc. cit. beschriebenen Weise reducirt und diazotirt glatt in das gewünschte Phenylaziminotoluol über:



<sup>15)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3903 (1906).

<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 384 (1907).

*3-Methylcarbazol* (XXVI).

3 g reine Tetrahydroverbindung lieferten etwa 1,5 g des bereits von Ullmann<sup>17)</sup> auf anderem Wege dargestellten Carbazols. Unsere Beobachtungen stimmten mit den seinen überein: es krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpt. 203° und vereinigt sich mit Pikrinsäure leicht zu einem *Pikrat*, das schöne, rothe, bei 180° schmelzende Nadeln bildet.

*2,6-Dimethylcarbazol* (XXVII).

Das Carbazol löst sich in warmem Alkohol mit starker bläulicher Fluorescenz und setzt sich beim Erkalten daraus als weisses Krystallpulver ab. Sein Schmelzpt. liegt bei 208° bis 209°.

0,1122 g gaben 0,3554 CO<sub>2</sub> und 0,0668 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N	
C	86,15	86,39
H	6,66	6,82

Sein *Pikrat* krystallisirt aus Alkohol in hellrothen Nadelchen, die sich bei 153° verflüssigen.

*1,3,7-Trimethylcarbazol* (XXVIII).

Das rohe Trimethyltetrahydrocarbazol ergab trotz wiederholter Destillation über Bleioxyd ein Product, das beim Erkalten nur theilweise erstarrte, in der Hauptsache aber ölig blieb. Mit Hülfe des *Pikrates* (das bei 177° schmilzt und tiefroth gefärbt ist) gelang es jedoch, das Carbazol daraus in reinem Zustande abzuscheiden. Es wurde aus Alkohol in weissen, bei 119° schmelzenden Blättchen erhalten.

<sup>17)</sup> Diese Annalen **332**, 89 (1904).

0,1026 g gaben 0,3232 CO<sub>2</sub> und 0,0682 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N	Gefunden
C	86,06	85,91
H	7,23	7,43

*1,3,4,7-Tetramethylcarbazol (XXIX).*

Da sich das unreine Tetramethyl-*A*<sup>(6)</sup>-tetrahydrocarbazol, das wir durch Condensation von Pseudocumylhydrazin mit d-3-Methyl-R-hexanon und darauf folgendes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hatten, nur schwierig unter vermindertem Drucke destilliren liess, wurde es direct mit Bleioxyd gemischt und über Bleioxyd-Bimsstein destillirt. Das Destillat sammelte sich in der Vorlage in Form eines hellgelben Oeles, das bald erstarrte. Es vereinigte sich in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure zu einem *Pikrat*, dunkelrothen, feinen, bei 146—147° schmelzenden Nadelchen. Sie wurden mit Ammoniak zerlegt und die Fällung wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie schied sich daraus in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 153° gefunden wurde.

0,1224 g gaben 0,3865 CO<sub>2</sub> und 0,0867 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N	Gefunden
C	86,03	86,12
H	7,68	7,92

*4-Methyl-1-isopropylcarbazol (XXX).*

20 g des Oeles, das sich in der Vorlage sammelt, wenn man rohes Methylisopropyltetrahydrocarbazol unter vermindertem Drucke destillirt<sup>18)</sup>, wurde mit so viel Bleioxyd gemischt, dass es in eine feste, formbare Masse überging. Diese wurde dann in das Verbrennungsrohr eingefüllt und in der üblichen Weise zweimal über schwach erhitztes Bleioxyd destillirt. Das rohe

<sup>18)</sup> Vergl. Seite 63.

Methylisopropylcarbazol setzte sich danach im kalten Ende des Rohres als gelblichweisser Kuchen ab. Wie wir fanden, wird es am einfachsten durch wiederholte Destillation im Vacuum gereinigt. Es geht als farbloses Oel über, das nach kurzer Zeit zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. Sie verflüssigt sich bei 86°.

0,1750 g gaben 0,5504 CO<sub>2</sub> und 0,1166 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N	
C	86,03	85,78
H	7,68	7,47

4-Methyl-1-isopropylcarbazolpikrat bildet hellrothe Nadeln vom Schmelzp. 152°.

### 3-Methoxycarbazol (XXXI).

Bei der Destillation des 9-Methoxy-*A*<sup>(6)</sup>-tetrahydrocarbazols über Bleioxyd muss mit besonderer Vorsicht verfahren werden, da die Verbindung ziemlich empfindlich ist und leicht völlig verbrennt. Erst nach wiederholten vergeblichen Versuchen erhielten wir das Carbazol, das aus Alkohol in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmelzp. 138—139° krystallisiert und mit Pikrinsäure leicht zu einem bei 143° schmelzenden *Pikrate* zusammentritt.

0,0958 g gaben 0,2791 CO<sub>2</sub> und 0,0502 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ON	
C	79,14	79,47
H	5,62	5,87

### Benzo- $\alpha$ -naphthindol (XXXII).

Auch die Tetrahydroverbindung des Benzo- $\alpha$ -naphthindols lässt sich durch Destillation über heisses Bleioxyd unschwer dehydriren. Allerdings ist die Ausbeute an Carbazol, wenn man bei gewöhnlichem Drucke destilliert, ziemlich gering; denn man muss wegen der Schwerflüchtigkeit beider Substanzen das

Bleioxyd auf so hohe Temperatur erhitzen, dass sie grossentheils verbrennen.

Wie schon Kym<sup>19)</sup> gefunden hat, krystallisirt Benzo- $\alpha$ -naphtindol in farblosen Blättchen und verflüssigt sich bei 225°. Das zugehörige *Pikrat* scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung in rothen Nadeln vom Schmelzp. 185° ab.

0,1550 g Benzo- $\alpha$ -naphtindol gaben 0,5010 CO<sub>2</sub> und 0,0716 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N	
C	88,48	88,17
H	5,07	5,18

<sup>19)</sup> loc. cit.

---