

Obwohl Hydrate der aromatischen Aldehyde noch nicht isolirt sind, so ist die Existenz derselben doch durch die aus ihnen darstellbaren ätherartigen Verbindungen angedeutet.

Die im Vorstehenden geschilderte Synthese von Hydrolbasen bildet den Gegenstand eines Patentes der Firma Kalle & Co.

Biebrich a. Rh., im November 1888.

### 606. Samuel C. Hooker: Ueber einige ähnliche Reactionen des Carbazols und Pyrrols.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im folgenden mache ich auf einige Punkte aufmerksam, welche eine überraschende Aehnlichkeit zwischen dem Carbazol und Pyrrol zeigen, und die bis jetzt noch nicht bemerkt worden sind.

1. Carbazol wie Pyrrol giebt die Fichtenspahnreaction.

2. Carbazol wie Pyrrol<sup>1)</sup> liefern eine dunkelblaue Verbindung mit Isatin und Schwefelsäure.

3. Carbazol und Pyrrol<sup>2)</sup> geben beide zwei verschiedene Substanzen mit Benzochinon: die eine ist eine in Aether leicht lösliche, violet-rothe Verbindung; die andere ein grüner, in Aether unlöslicher Körper.

4. Pyrrol giebt gleich dem Carbazol<sup>3)</sup> eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung mit Pikrinsäure.

1. Sowohl synthetisch<sup>4)</sup> aus Thiodiphenylamin<sup>5)</sup> erhaltenes als auch das von Kahlbaum bezogene sorgfältig gereinigte Carbazol giebt die Fichtenspahnreaction. Der Versuch wird am besten in der Weise angestellt, dass man den Holzspahn in eine heisse alkoholische Carbazollösung taucht und ihn dann der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aussetzt, indem man ihn in den Hals einer Flasche hält, welche eine concentrirte Salzsäurelösung enthält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2974.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1035.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 343.

<sup>4)</sup> Ich bin Hrn. Dr. A. Goske für das synthetische Carbazol, mit welchem dieser Versuch ausgeführt wurde, verpflichtet.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 232.

Da man das Carbazol als ein Derivat des Indols betrachten kann, in welchem die beiden Kohlenstoffatome des Indolringes mit der Gruppe »C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>« verbunden sind, so scheint diese Beobachtung einer Schlussfolgerung direct zu widersprechen, welche Emil Fischer im Verlauf seines Studiums der Indolderivate zieht. »Die Fichtenholzreaction,« sagt er, »tritt nicht mehr ein, wenn die beiden Kohlenstoffatome des Indolringes mit Alkylen oder nur eines derselben mit Carboxyl verbunden ist.<sup>1)</sup>

2. Fügt man zu Carbazol und Isatin concentrirte Schwefelsäure, so entsteht beim Auflösen der Substanzen eine intensiv blaue Färbung. Diese Reaction ist ausserordentlich charakteristisch und kann als genauer Nachweis zur Erkennung von Carbazol benutzt werden. Wasser fällt eine indigoblaue Substanz, deren Farbe sehr schnell heller wird. Um diese Veränderung zu vermeiden, habe ich Versuche angestellt, die blaue Verbindung durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln zu extrahiren. Da sich diese Versuche als erfolglos erwiesen, wurde das weitere Studium der Verbindung aufgegeben.

Obleich der oben geschilderte Vorgang sehr der Indopheninreaction gleicht und bei Anwendung von Pyrrol scheinbar analog verläuft, so bin ich doch geneigt zu glauben, dass diese Aehnlichkeit nur eine scheinbare und nicht eine thatsächliche ist. Diphenylamin giebt unter denselben Umständen keine Reaction mit Isatin.

3. Wenn man eine geringe Quantität Schwefelsäure, welche mit ein oder zwei Volumen Essigsäure verdünnt ist, zu einer essigsäuren Lösung von Carbazol und Benzochinon fügt, so entsteht eine intensiv carminrothe Lösung, aus welcher Wasser eine roth oder roth-violet färbende, in Aether, Chloroform und Alkohol lösliche Substanz fällt. Diese Verbindung ist offenbar ähnlich der färbenden Substanz, welche V. Meyer und O. Stadler<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Benzochinon auf eine wässrige neutrale Lösung von Pyrrol erhielten; und da Diphenylamin unter denselben Bedingungen eine ähnliche Verbindung giebt wie Carbazol, so bin ich geneigt, diese Substanzen als zu der Gruppe von Farbstoffen gehörig anzusehen, welche P. Greiff<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Chloranil oder Chinon mit Methyl-diphenylamin und anderen Aminen mit oder ohne Zusatz von Zinkchlorid erhielt.

Es ist bekannt, dass beim Zusatz von oxydirenden Agentien zu einer Lösung von Carbazol in Schwefelsäure eine intensiv grüne Lösung entsteht, aus welcher Wasser eine grüne in Aether unlösliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1570.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1035.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1610.

Substanz fällt. Benzochinon verhält sich wie andere Oxydationsmittel, und es bildet sich dieselbe Verbindung.

V. Meyer und O. Stadler<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass in ähnlicher Weise Benzochinon zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Pyrrol gesetzt eine grüne Verbindung entstehen lässt, welche jedoch von den genannten Autoren nicht als einfaches Oxydationsproduct des Pyrrols angesehen wurde trotz der Thatsache, dass sich bei der Reaction beträchtliche Mengen von Hydrochinon bildeten. Meine Versuche zeigen, dass nicht nur Benzochinon sondern oxydirende Substanzen im Allgemeinen, wenn man sie in sehr geringer Menge zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Pyrrol setzt, eine grüne Substanz erzeugen, welche sich in Berührung mit stärker oxydirenden Agentien rasch weiter verändert und bis jetzt der Beobachtung entgangen ist.<sup>2)</sup>

4. Pyrrol bildet mit Pikrinsäure eine unbeständige Verbindung, welche in langen rothen Nadeln krystallisirt und bei etwa 71° schmilzt. Carbazol und Indol bilden, wie bekannt, ähnliche, aber stabilere Verbindungen.

Da die basischen Eigenschaften des Pyrrols sehr schwach sind und keine gut definirten Salze desselben mit Säuren erhalten worden sind, so muss man die oben beschriebenen Verbindungen als Analoga der Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe auffassen. Die Beziehung des Pyrrols zum Benzol, welche von V. Meyer so oft betont worden ist, wird so wiederum illustriert.

Phenylpyrrol verbindet sich gleichfalls mit Pikrinsäure. Diese Verbindungen sollen weiter studirt werden.

Die in dieser Abhandlung erwähnten Beziehungen werden in dem American Chemical Journal ausführlicher beschrieben und discutirt werden.

Philadelphia, U. S. A.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1035.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung von Ferrichlorid wurde die Reaction von Anderson beobachtet. Ann. Chem. Pharm. 105, 354.