

dation bei dem Zerfall von *aci*-Nitrokörpern in Aldehyd und Nitrosyl stark gestützt.

Daß eine Nitromethan-Lösung im Licht zunächst in die *aci*-Form übergeht, ergibt sich auch aus einem früheren Versuch, bei welchem gezeigt wurde, daß Nitromethan und Formaldehyd belichtet Isonitrobutylglycerin liefern<sup>1)</sup>.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 228. Julius Schmidt und August Sigwart: Überführung von Carbazol in Dimethyl-di-cyclopentyl, einen im Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoff.

[Mitt. a. d. Labor. f. reine u. pharmaz. Chemie an d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 8. Juni 1912.)

Gelegentlich einer näheren Untersuchung von Hexahydro-carbazol ergab sich die Notwendigkeit, die Vorschrift von Graebe und Glaser<sup>2)</sup> zur Darstellung dieser Verbindung zu verbessern, was uns dazu führte, das Verhalten des Carbazols gegen Jodwasserstoff und Phosphor eingehend zu studieren.

Die genannten Autoren schreiben für die Hydrierung mit Jodwasserstoff und Phosphor eine Temperatur von 200—250° vor, wobei man nur geringe Ausbeuten an Hexahydrocarbazol erhält. Meist tritt hierbei starke Verharzung oder Verkohlung ein, oder es bilden sich geringe Mengen höher hydrierter Produkte.

Wir haben eine Reihe von einschlägigen Versuchen<sup>3)</sup> ausgeführt und hierbei zunächst gefunden, daß schon bei einer Temperatur von ca. 130° die Hydrierung vor sich geht, und daß andererseits vermehrter Phosphorzusatz die Verharzung sehr zurückdrängt. So konnten wir schließlich Hexahydrocarbazol in quantitativer Ausbeute und in sehr reinem Zustande gewinnen.

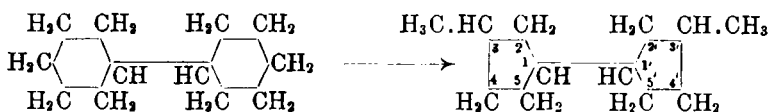
Nach diesem günstigen Ergebnis glaubten wir, durch Steigerung der Temperatur, sowie der Mengen von Jodwasserstoff und Phosphor noch höher hydrierte Carbazole erhalten zu können. Doch gelang es nicht, in dieser Richtung befriedigende Resultate zu erzielen; wir erhielten nur zweimal einige Tropfen eines höher hydrierten Carbazols,

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> Graebe und Glaser, A. 163, 343 [1872].

<sup>3)</sup> Sie sind in der Dissertation von A. Sigwart, Stuttgart 1911 (C. J. Beckerts Universitätsbuchdruckerei, Würzburg) tabellarisch zusammengestellt.



Somit liegt nichts Befremdendes in der Annahme, daß das aus Hexahydrocarbazol primär entstehende Dicyclohexan oder Di-R-hexyl sich sofort in nachstehenden Kohlenwasserstoff mit Fünfering umlagert, den wir fortan als 3.3'-Dimethyl-di-cyclopentyl bezeichnen:

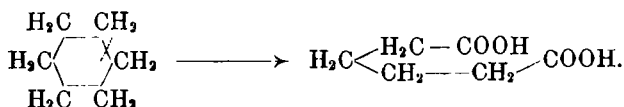


Zelinsky<sup>1)</sup> hat bei seinen Untersuchungen in der Hexamethylenreihe durch Erhitzen des Jodids des Cyclohexans mit Jodwasserstoff neben Methyl-cyclopentan noch einen Kohlenwasserstoff der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  erhalten, den er nur flüchtig in einer Anmerkung erwähnt. Er führt den Sdp. 205—210° an. Dieser Kohlenwasserstoff dürfte mit dem von uns aus Carbazol gewonnenen identisch sein.

Kursanoff<sup>2)</sup> hat aus jodiertem Hexamethylen durch Behandeln mit Natrium einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  dargestellt, den er als Dicyclohexyl auffaßt, was zweifellos richtig ist. Borsche und W. Lange<sup>3)</sup> erhielten bei der Darstellung von hexahydro-benzolsulfinsaurem Magnesium aus Chlor-R-hexan als Nebenprodukt denselben Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ , wie Kursanoff und geben für ihn den gleichen Sdp. 234—235° wie dieser an.

Der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff siedet um 20° niedriger. Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß die Siedepunkte der Isomeren mit der Verminderung der Zahl der Ringkohlenstoffatome fallen, und zwar entspricht die oben angeführte Siedepunktsdifferenz ziemlich genau derjenigen, welche man zwischen Dicyclohexyl und Dimethyl-dicycloptyl erwarten kann.

Um eine einwandfreie Entscheidung über die Konstitution unseres Kohlenwasserstoffs zu treffen, haben wir ihn der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen. Markownikoff<sup>4)</sup> sowie Aschan<sup>5)</sup> haben Cyclohexan mit Salpetersäure aufgespalten und hierbei in guter Ausbeute Adipinsäure erhalten:



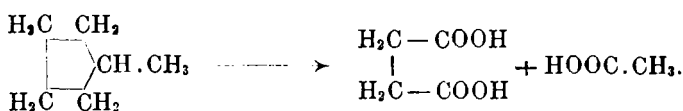
<sup>1)</sup> Zelinsky, B. 30, 388 [1897] Anmerkung.

<sup>2)</sup> Kursanoff, C. 1902, I, 1278.

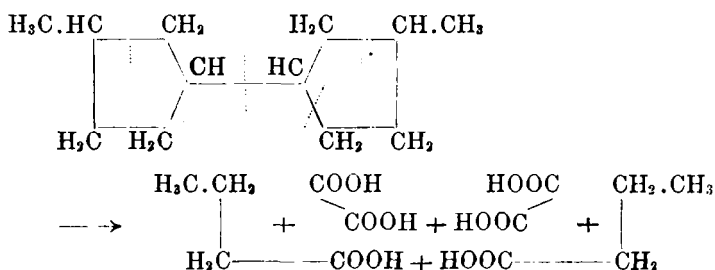
<sup>3)</sup> W. Borsche und W. Lange, B. 38, 2769 [1905].

<sup>4)</sup> Markownikoff, A. 302, 34 [1898]. <sup>5)</sup> Aschan, A. 324, 1 [1902].

Das isomere Methyl-cyclopentan dagegen zerfiel bei der Oxydation mit Salpetersäure in Essigsäure und Bernsteinsäure<sup>1)</sup>:



Durch Einwirkung von Salpetersäure auf den fraglichen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  erhielten wir nun in guter Ausbeute Buttersäure:



Die nach dieser Annahme über den Reaktionsverlauf entstandene Oxalsäure wurde offenbar durch die Salpetersäure zerstört, denn wir konnten keine Oxalsäure nachweisen. Jedenfalls läßt die Entstehung von Buttersäure auf einen Kohlenwasserstoff schließen, der mindestens eine Methylgruppe enthält, also nicht ein Dicyclohexan ist, da nicht einzusehen wäre, wie aus letzterem die Methylgruppe der Buttersäure hervorgeht.

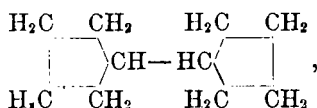
Daß in dem Dimethyl-dicyclopentyl die Methylgruppen in 3.3'-Stellung sich befinden, wie wir das annehmen, ist aus Gründen der Symmetrie sehr wahrscheinlich. Eine Entscheidung hierüber ließe sich auf dem Wege treffen, daß man am Kohlenstoff substituierte Carbazole resp. Tetrahydrocarbazole, wie sie nach Borsches Carbazolsynthese leicht herzustellen sind, in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführt und diese oxydiert.

Es ist wahrscheinlich, daß auch dem von Bamberger aus Chinolin mittels Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen Kohlenwasserstoff nicht die Formel des Propyl-hexamethylens, sondern die eines Propyl-methyl-pentamethylens zukommt.

Die eben geschilderten Ergebnisse dürften auch von Wert sein für die Entscheidung der Konstitution gewisser Kohlenwasserstoffe, die sich im amerikanischen Erdöl finden. Aus dem Louisiana-Petroleum haben Mabery, Richardson und andere eine Kohlenwasserstoffreihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  isoliert, deren niederster Vertreter  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$

<sup>1)</sup> Aschan, A. 324, 1 [1902].

war. Sie haben ihn als Dihexahydrodiphenyl und die höheren Glieder als seine Homologen bezeichnet. Charles E. Coates<sup>1)</sup> hat nun in dem gleichen Petroleum noch niedrigere Homologe gefunden von der Formel  $C_{11}H_{20}$  und  $C_{10}H_{18}$ . Er zog daraus den Schluß, daß der Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{22}$  kein Dihexahydrodiphenyl sein könne, da dieses keine niedrigeren Homologen haben kann, ohne jedoch zu einem endgültigen Resultat über die Konstitution der von ihm aus dem Rohpetroleum isolierten Kohlenwasserstoffe zu kommen. Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß der von Coates erhaltene Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  das Dicyclopentyl, also die Grundsubstanz des



von uns aus Carbazol erhaltenen Dimethyl-dicyclopentyls ist. In dieser Annahme werden wir vor allem dadurch bestärkt, daß das Dimethyl-dicyclopentyl ausgesprochenen Petroleumgeruch aufweist.

Eine genaue Identifizierung unseres Kohlenwasserstoffes mit dem aus Erdöl isolierten von der gleichen Formel war auf Grund der physikalischen Daten nicht möglich, da Coates die einzelnen Homologen offenbar nicht genügend scharf trennen und den Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{22}$  nicht in vollkommen reinem Zustand isolieren konnte.

#### Vergleichende Daten über den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ .

	von Coates aus Erdöl erhalten	von uns aus Carbazol erhalten
Siedepunkt . . . . .	215—217° bei 760 mm	213—214° bei 738 mm
spez. Gewicht . . . . .	0.8511 bei 28°	0.8784 bei 20°
Brechungsindex $n_D$ . . . . .	1.4640 bei 25°	1.4730 bei 25°

Wir glauben annehmen zu dürfen, daß der von uns aus Carbazol bei energischer Hydrierung erhaltene Kohlenwasserstoff, das Dimethyl-dicyclopentyl, mit dem von Coates aus dem Louisiana-Petroleum isolierten identisch ist, und ziehen daraus weiter die Schlußfolgerung, daß nicht nur im kaukasischen<sup>2)</sup>, sondern auch im amerikanischen Petroleum Cyclopentane enthalten sind.

<sup>1)</sup> Coates, Am. Soc. **28**, a, 384 [1906]; C. **1906**, I, 1691.

<sup>2)</sup> Markownikoff, B. **30**, 974 [1897]; Ascham, A. **324**, 2 [1902].

## Experimentelles.

## Darstellung von Hexahydro-carbazol.

6 g Carbazol werden mit 6 g rotem Phosphor durch Verreiben in der Reibschale gut gemischt; das Gemisch wird in ein Schießrohr gegeben, das ein Volumen von ca. 200—250 ccm hat. Man verdrängt die Luft in der Röhre durch Kohlensäure und gibt nun 7 ccm einer höchstkonzentrierten Jodwasserstoffsäure zu, die durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in eisgekühltes Wasser bis zur absoluten Sättigung hergestellt wird. Die so erhaltene Säure hat ein spezifisches Gewicht von 2.02—2.05. Man erhitzt die Röhre 5 Stunden lang auf 130°. Beim Öffnen ist wegen des außerordentlich starken Druckes Vorsicht geboten. Das Hexahydrocarbazol löst sich beim Digerieren des Rohrinhaltes mit heißem Wasser als jodwasserstoffsäures Salz, und die Lösung wird von noch vorhandenem, überschüssigem Phosphor abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung entsteht häufig eine Trübung, da das jodwasserstoffsäure Salz in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Durch Übersättigen mit Natronlauge wird nun die Base in Freiheit gesetzt. Das Hexahydrocarbazol fällt sofort aus in Form eines weißen, körnigen Niederschlags, der abfiltriert, ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Das schon ziemlich reine Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in reinweißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 99°. Die Ausbeute beträgt 90—100 % der Theorie.

Verwendet man für die Hydrierung zu wenig Säure oder eine Säure von zu geringer Konzentration, so färbt sich der Bombeninhalte und das Filter, durch das die Flüssigkeit zur Befreiung vom Phosphor filtriert wird, an der Luft intensiv grün. Die Ursache hiervon ist noch vorhandenes, nicht hydriertes Carbazol, und dieses wird durch etwa in Freiheit gesetztes Jod, wie überhaupt durch Oxydationsmittel, grün gefärbt, eine Erscheinung, die auch Graebe und Glaser bei der Charakterisierung des Carbazols hervorheben. Man ist so in der Lage, beim Aufarbeiten des Röhreninhaltes bequem entscheiden zu können, ob die Hydrierung eine vollständige war oder nicht.

*N*-Methyl-hexahydrocarbazol-jodmethylat wird erhalten durch Erhitzen von Hexahydrocarbazol mit Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 80—90°. Krystallisiert aus Methylalkohol in oktaeder- oder würfelförmigen Krystallen, die bei 194—195° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser.

0.2768 g Sbst.: 0.5136 g CO<sub>2</sub>, 0.1588 g H<sub>2</sub>O. — 0.2082 g Sbst.: 8.1 ccm N (18°, 741 mm). — 0.2673 g Sbst.: 0.1885 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>NJ. Ber. C 51.04, H 6.12, N 4.27, J 38.57.

Gef. » 50.61, » 6.42, » 4.45, » 38.17.

*N*-Methyl-hexahydrocarbazol entsteht aus dem Jodmethylat bei Abspaltung des Jodmethyls durch Erhitzen, es ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom  $Kp_{748}$ . 294—295°,  $n_D^{19} = 1.6248$ ,  $d_4^{19} = 1.035$ .

0.2446 g Sbst.: 0.7446 g CO<sub>2</sub>, 0.2086 g H<sub>2</sub>O. — 0.2988 g Sbst.: 20.2 ccm N (14°, 743 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 83.42, H 9.15, N 7.49.

Gef. » 83.14, » 9.46, » 7.86.

Die pharmakologische Untersuchung des *N*-Methyl-hexahydrocarbazols (3.5-proz. schwach salzsaure Lösung) ergab, daß es mäßig anästhesierend wirkt und in Anbetracht seiner heftig reizenden Wirkung zu den Anaesthica dolorasa gerechnet werden muß. Für praktische Anwendung eignet es sich daher nicht.

Das Pikrat des *N*-Methyl-hexahydrocarbazols, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N(CH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, bildet hellgelbe, tafelförmige Krystalle, die bei 143—144° unter Zersetzung schmelzen.

Das Pikrolonat, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N(CH<sub>3</sub>), C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, scheidet sich beim Vermischen der Komponenten in heißer, alkoholischer Lösung in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln ab und schmilzt bei 174—175°.

Aufspaltung des Carbazols, Darstellung von 3.3'-Dimethyldicyclopentyl.

Man verfährt hierbei nach folgender Vorschrift:

3 g Carbazol werden mit 2 g rotem Phosphor gut gemischt und in der Reibschale gut verrieben. Man füllt die Mischung in ein Schießrohr, das mindestens ein Volumen von 200 ccm haben muß je geräumiger die Röhre ist, um so besser wird die Ausbeute. In kürzeren Röhren, in denen also der Druck ziemlich groß wird, geht die Ausbeute erheblich zurück, und in Röhren, die nur die Hälfte des angegebenen Volumens haben, erhält man fast gar keinen Kohlenwasserstoff, vielmehr ist alsdann der Röhreninhalt fast vollständig verharzt. Zu der Mischung im Schießrohr gibt man 7 ccm einer Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.75 und verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlensäure. Nach dem Zuschmelzen wird 8 Stunden lang auf 230—240° erhitzt. Die erkaltete Röhre wird vorsichtig geöffnet und mit Wasser ausgekocht. Der Kohlenwasserstoff schwimmt als Ölschicht auf der Flüssigkeit, in welcher letzterer sich Ammoniumjodid nachweisen ließ. Die Ölschicht wird möglichst vollständig abpipettiert<sup>1)</sup>, in Äther gelöst und mit Ätzkali getrocknet. Der im Äther enthaltene Kohlenwasserstoff ist noch unrein und die ätherische Lösung zeigt deshalb deutliche Fluorescenz. Man destilliert den

<sup>1)</sup> Man vermeidet das Sammeln des Kohlenwasserstoffes durch Ausäthern der Flüssigkeit, weil hierbei auch Verunreinigungen vom Äther aufgenommen werden.

Äther ab. Der zurückbleibende unreine Kohlenwasserstoff geht beim Destillieren zwischen 200° und 260° über. Er wird zur weiteren Reinigung mehrmals im Scheidetrichter mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Dann gibt man Wasser und Äther zu, wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser und trocknet sie über Ätzkali. Sie ist alsdann klar und zeigt keine Fluorescenz. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert die Flüssigkeit zwischen 210° und 215°.

Der reine Kohlenwasserstoff ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit mit ausgeprägtem Petroleumgeruch. Er zeigt bei 738 mm Druck den Sdp. 213—214° (F. g. i. D.).

0.1442 g Sbst.: 0.4592 g CO<sub>2</sub>, 0.1689 g H<sub>2</sub>O. — 0.2674 g Sbst.: 0.6362 g CO<sub>2</sub>, 0.2363 g H<sub>2</sub>O. — 0.3397 g bzw. 0.4199 g Sbst. gaben in 38.24 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.28° bzw. 0.38°.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 86.63, H 13.35, Mol.-Gew. 166.

Gef. » 86.81, 86.64, » 13.03, 13.10, » 159, 162.

$$d_4^{20} = 0.8784, n_D^{20} = 1.4755.$$

Daraus ergibt sich die Mol.-Refr. 53.13, während sich 53.19 berechnet.

Es ist, wie nochmals betont sei, unerläßlich, den erhaltenen rohen Kohlenwasserstoff mit konzentrierter Schwefelsäure zu reinigen. Bamberger und Williamson<sup>1)</sup> haben bei der Hydrierung des Chinolins neben ihrem sogenannten Propylhexamethylen noch ein Propylbenzol erhalten. Das Propylbenzol läßt sich durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in eine wasserlösliche Sulfosäure überführen und auf diese Weise von dem gesättigten Kohlenwasserstoff trennen, der durch konzentrierte Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Man kann daher beim Carbazol annehmen, daß sich vielleicht neben dem vollständig hydrierten Kohlenwasserstoff noch ein Phenyl-hexamethylen resp. Phenyl-methyl-pentamethylen bildet, dem die vorhin genannte Eigenschaft der Fluorescenz zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff hätte die Formel C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>, man müßte also bei der Analyse des nicht mit Schwefelsäure gereinigten Kohlenwasserstoffs zufolge der Verunreinigung durch C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> einen etwas höheren Kohlenstoffwert und einen geringeren Wasserstoffwert erhalten, als der Formel C<sub>12</sub>H<sub>22</sub> entspricht. Das zeigte sich tatsächlich bei einer Verbrennung des nicht mit Schwefelsäure gereinigten Kohlenwasserstoffes.

Oxydation des 3.3'-Dimethyl-dicyclopentyls mit Salpetersäure unter Bildung von Buttersäure.

1.6 g Dimethyl-dicyclopentyl wurden mit 20 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.45 in einem Rundkolben mit eingeschlifenen Kühler 10 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Die gebildete hellgelbe, fast ölfreie Lösung war etwas getrübt, jedenfalls

<sup>1)</sup> Bamberger und Williamson, B. 27, 1458 [1894].



durch geringe Mengen einer Nitroverbindung und hatte eigentümlichen Geruch. Wir destillierten die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens ab, um entstandene flüchtige Carbonsäuren von nicht flüchtigen zu trennen. Der im Destillationsgefäß verbliebene Flüssigkeitsrückstand wurde auf dem Wasserbad vollständig eingedampft, wobei sehr geringe Mengen eines gelblichen, feuchten Breies zurückblieben. Es gelang nicht, darin Oxalsäure nachzuweisen.

Das Destillat zeigte ausgesprochenen Geruch nach Buttersäure. Wir erwärmten eine kleine Probe davon mit konzentrierter Schwefelsäure und Äthylalkohol, wobei sehr deutlich der charakteristische Ananasgeruch des Buttersäure-äthylesters auftrat. Zum weiteren Nachweis der Buttersäure neutralisierten wir die saure Lösung des Destillats mit Natronlauge und dampften auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Trockenrückstand lieferte beim Destillieren mit starker Schwefelsäure 0.6 g Buttersäure, die von 150—160° übergingen.

Es gelang, die Buttersäure noch weiter durch das schwer lösliche Silbersalz zu identifizieren, das wir zum Vergleich auch aus käuflicher Buttersäure darstellten.

### 229. L. Benda: Über das 3.6-Diamino-acridin.

[Aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur b. Frankfurt.]

(Eingegangen am 7. Juni 1912.)

Veranlaßt durch Beobachtungen, die er im Verlauf seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Farbstoffen auf Trypanosomen und analoge Krankheitserreger gemacht hatte, und die an anderer Stelle, gleichzeitig mit den darauf bezüglichen Versuchen mitgeteilt werden sollen, wünschte Hr. Geh. Rat Ehrlich, die Muttersubstanz der Acridinfarbstoffe, das 3.6-Diamino-acridin, namentlich aber dessen nur am Ringstickstoff alkylierte, bisher nicht bekannte Derivate in größerem Maßstabe biologisch zu prüfen.

Das 3.6-Diamino-acridin war bisher technisch nicht darstellbar. M. Schöpf<sup>1)</sup> erhielt es, indem er das — schwer zugängliche — Diamino-acridon (Formel I) in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduzierte. Er erwähnt auch, daß Gram<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Tetraamino-diphenylmethan (Formel II) mit Salzsäure im Rohr auf 170° Diaminoacridin bekommen habe. Man erhält aber auf diese Weise als Rohprodukt eine schwarze, amorphe Masse, aus der nur

<sup>1)</sup> B. 27, 2320 [1894].

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., Jena 1892.