

Phosphorsäure-diphenylester-monoanilid, $OP(OC_6H_5)_2(NH.C_6H_5)$.

Aus wäßriger Anilin-Lösung und Diphenoxy-phosphoroxymonochlorid; glänzende Blättchen, Schmp. 129°.

Triphenylphosphat, $OP(OC_6H_5)_3$.

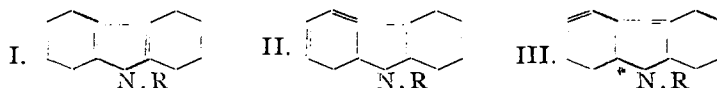
Entsteht mit fast theoretischer Ausbeute beim Schütteln einer Lösung von Phenol in verdünnter wäßriger Natronlauge mit Phenoxy-phosphoroxydichlorid. Unter den gleichen Bedingungen liefert auch das Monochlorid $OP(OC_6H_5)_2Cl$, nur etwas langsamer, das Triphenylphosphat.

Auch mit Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid, $P(OC_6H_5)_2Cl_2$, haben wir entsprechende Versuche mit Anilin, *o*-Diamin in Benzol-Lösung und mit Phenol angestellt. ohne aber hierbei zu einheitlich zusammengesetzten Stoffen gelangen zu können. Im Unterschiede zu $OP(OC_6H_5)_2Cl_2$ wird $P(OC_6H_5)_2Cl_2$ schon durch kaltes Wasser leicht und vollständig hydrolysiert.

392. Julius v. Braun und Ludwig Schörnig: Über hydrierte Carbazole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 15. August 1925.)

Die Konstitution der von dem einen von uns und H. Ritter¹⁾ durch katalytische Druck-Hydrierung mit Nickel aus *N*-Methyl und *N*-Äthylcarbazol erhaltenen Oktahydroverbindungen ist vor einiger Zeit von W. H. Perkin und S. G. P. Plant²⁾ in Zweifel gezogen worden. Wenn sich auch aus der eingehenden Untersuchung über die Hydrierung von Indol-Derivaten, die der eine von uns kürzlich mit O. Bayer ausgeführt hat³⁾, eine wichtige Stütze für die von vornherein äußerst große Wahrscheinlichkeit unserer Auffassung ergeben hat, so lag es uns doch sehr daran, noch einen bündigen Beweis dafür zu erbringen, daß die durch katalytische Hydrierung aus den Carbazolen hervorgehenden, um 8 Atome Wasserstoff reicheren Verbindungen den Pyrrol-Kern enthalten (I) und nicht, wie Perkin und Plant glauben, nach der Formel II oder III gebaut sind.

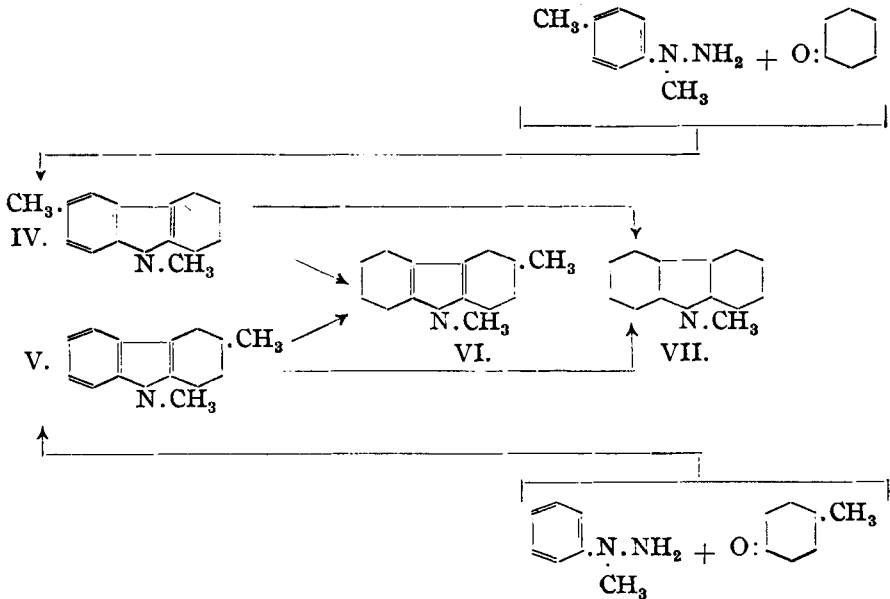


Diesen Beweis gelang es nun in recht einfacher Weise zu führen. Der Weg zu den Oktahydro-carbazolen führt, wie wir seinerzeit mit H. Ritter zeigen konnten, über die in der einen aromatischen Hälfte tetrahydrierten Verbindungen; synthetisiert man nun, ausgehend von *as*-Methyl-*p*-tolylhydrazin und Cyclohexanon das 1.2.3.4-Tetrahydro-6.9-dimethylcarbazol (IV) und auf der andern Seite aus *as*-Methyl-phenylhydrazin und *p*-Methyl-cyclohexanon das 1.2.3.4-Tetrahydro-3.9-dimethylcarbazol (V) und unterwirft jedes der Hydrierung, so entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe Oktahydroprodukt (VI), dessen Struktur demnach nur die eines Pyrrol-Derivates sein und auf keinen Fall den Formeln von Perkin und Plant mit unsymmetrischer Lage der Doppelbindungen entsprechen kann.

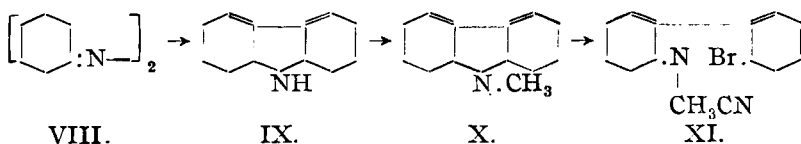
¹⁾ B. 55, 3792 [1922].

²⁾ Soc. 125, 1903 [1924].

³⁾ B. 58, 387 [1925].



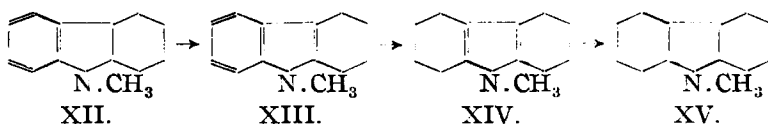
Die Frage, welche Formel dem Perkin-Plantschen Oktahydro-carbazol zukommt, welches aus dem Cyclohexanon-azin (VIII) bei höherer Temperatur mit Chlorwasserstoff unter Abspaltung von Ammoniak entsteht und für welches die englischen Forscher die Pyrrol-Struktur in Vorschlag gebracht haben, hatten wir seinerzeit dahin beantwortet, daß hier vermutlich die gleichfalls symmetrisch gebaute Verbindung (IX) vorliegt. Wir haben uns durch einen kleinen orientierenden Versuch, ohne im übrigen in das Arbeitsgebiet der englischen Forscher einzudringen, überzeugt, daß unsere Annahme tatsächlich der Wirklichkeit zu entsprechen scheint: wenn man das nach der Vorschrift von Perkin und Plant dargestellte *N*-Methylderivat ihrer Ringbase (X) mit Bromcyan behandelt, so findet eine Reaktion statt, bei welcher nicht Brommethyl gebildet wird, sondern welche denselben Verlauf zeigt, wie die früher von dem einen von uns in großer Anzahl studierten Ringspaltungen mit Bromcyan; es läßt sich ein quartäres Produkt fassen, das, wie in vielen der soeben erwähnten Fälle, die Bruttozusammensetzung 2 Mol. Base + 1 Mol. BrCN besitzt und wohl so zustande kommt, daß 1 Mol. Base mit Bromcyan aufgerissen wird (XI) und das gebromte Cyanamid sich wie ein einfaches Bromalkyl an den tertiären Stickstoff eines zweiten Moleküls der Base addiert. Eine solche Sprengung des Ringes ist aber dann besonders zu erwarten, wenn sich in β, γ -Stellung zum Stickstoff eine enen lockernden Einfluß ausübende doppelte Bindung befindet.



Wir glauben somit, daß durch diese Versuche die Verhältnisse in der hydrierten Carbazol-Reihe genügend geklärt sind.

Geht man bei der Darstellung der *N*-Alkyl-carbazole von den Carbazolen selbst aus, so gelingt es nicht, über die Oktahydrostufe hinauszukommen. Wenn man nun, wie wir es bei unseren der Konstitutionsaufklärung gewidmeten Versuchen getan haben, von den Tetrahydro-carbazol-Verbindungen IV und V ausgeht, so erhält man immer in kleiner Menge wasserstoff-reichere Produkte, die in beiden Fällen identisch sind und sich als Perhydrobase VII entpuppt haben.

Auch das Tetrahydro-9-methylcarbazol (XIII), das wir in Anschluß daran der Hydrierung unterwarfen, nimmt bei energischer Wasserstoff-Zufuhr bis zu 8 Atomen H auf und liefert das 9-Methyl-dodekahydro-carbazol (XV), zu dem auch Perkin und Plant von ihrem Carbazol-Reduktionsprodukt in mehreren Etappen gelangen konnten. Da die Tetrahydro-carbazole in großer Mannigfaltigkeit und bequem zugänglich sind, so dürften nunmehr auch die Perhydro-carbazole leicht in großer Anzahl zu fassen sein. Es ist sehr bemerkenswert, daß das *N*-Methyl-hexahydro-carbazol (XII) bei der Druck-Hydrierung in Gegenwart von Nickel in erster Phase nicht etwa Wasserstoff aufnimmt, sondern unter Wasserstoff-Abgabe sich in Methyl-tetrahydro-carbazol verwandelt. Die Hydrierung der Tetrahydro-carbazole muß also ihren Weg über den aromatischen Kern (XIV)



nehmen, wobei es aber sehr bemerkenswert ist, daß die Oktahydro-carbazole, wenn man sie in fertigem Zustand der Behandlung mit Nickel und Wasserstoff unterwirft, nur eine äußerst geringe Wasserstoff-Aufnahme zeigen und sogar bei längerem Erwärmen zum Teil dehydriert werden. Wahrscheinlich bilden diese sehr zersetzlichen Substanzen, wenn man sie in größerer Menge der Reaktion unterwirft, sehr bald eine genügende Menge von Zerfallsprodukten, die den Katalysator lähmen.

Beschreibung der Versuche.

1.2.3.4-Tetrahydro-6.9-dimethyl-carbazol (IV).

Das *as.* Methyl-*p*-tolyl-hydrazin, das Labhardt und Zembrzuskij⁴⁾ aus der zugehörigen Nitroverbindung bereits gewonnen und durch das Chlorhydrat charakterisiert haben, siedet unter 12 mm Druck bei 115°. Die Ausbeute beträgt 70% der Nitroverbindung. Beim Vermischen mit Cyclohexanon in molekularem Verhältnis tritt Erwärmung und Abscheidung von Wassertropfen ein. Man vervollständigt die Hydrazon-Bildung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, setzt die 10-fache Menge 10-proz. Schwefelsäure zu, erwärmt weiter 1 Stde. und kühlt ab. Das gebildete Tetrahydro-dimethyl-carbazol wird dabei fest und kann abgenutscht werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man es in Form einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 90°.

0.1517 g Subst.: 9.6 ccm N (20°, 760 mm). — C₁₄H₁₇N. Ber. N 7.03. Gef. N 7.38.

Die Hydrierung wurde in der früher beschriebenen Weise in Dekalin-Lösung durchgeführt, wobei bei 240° nicht ganz 4 Atome Wasserstoff auf-

⁴⁾ B. 32, 3062 [1899].

genommen wurden. Der vom Nickel filtrierte Autoklaveninhalt wurde mit Äther verdünnt und mit 15-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, wobei 25% als unverändertes Tetrahydro-carbazol im Dekalin-Äther zurückblieben. Der saure Auszug lieferte nach dem Alkalischemachen ein unter 12 mm Druck von 120° bis 175° siedendes Basen-Gemenge, welches durch wiederholte Fraktionierung in einen um 130° und einen um 165–170° siedenden Teil zerlegt werden konnte. Die höher siedende Fraktion erstarrt nach längerem Abkühlen, schmilzt dann bei 36–37° und besitzt die Zusammensetzung des Oktahydro-dimethyl-carbazols (VI).

0.1167 g Sbst.: 0.3523 g CO₂, 0.1084 g H₂O.

C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.69, H 10.42. Gef. C 82.35, H 10.39.

Wie die früher beschriebenen Verbindungen der Oktahydro-carbazol-Reihe ist das neue Produkt sehr veränderlich und verwandelt sich an der Luft bald in eine dunkle Schmiere; haltbarer ist es in einer Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre. Mit ätherischer Salzsäure und Pikrinsäure erhält man erst eine Grünfärbung, dann die Fällung einer amorphen grünen Masse. Gegen Jodmethyl verhält sich die Substanz indifferent und zeigt nur eine schwache Braunfärbung.

Das niedriger siedende Hydrierungsprodukt des Dimethyl-tetrahydro-carbazols stellt ein schwach gelb gefärbtes Öl von ganz andern Eigenschaften dar. Seine Zusammensetzung ist die eines Dodekahydro-dimethyl-carbazols (VII).

0.1248 g Sbst.: 0.3706 g CO₂, 0.1334 g H₂O.

C₁₄H₂₅N. Ber. C 81.08, H 12.08. Gef. C 81.01, H 11.93.

An der Luft ist es haltbar; während das Chlorhydrat und Pikrat wenig Neigung zur Krystallisation zeigen, ist das schon in der Kälte mit Jodmethyl entstehende Jodmethylat fest. Es ist in Alkohol leicht löslich und wird daraus mit Äther rein weiß vom Schmp. 174–175° ausgefällt.

0.1034 g Sbst.: 0.1945 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 0.8680 g AgJ.

C₁₅H₂₈NJ. Ber. C 51.56, H 8.08, J 36.34. Gef. C 51.32, H 8.10, J 36.26.

1.2.3.4-Tetrahydro-3.9-dimethyl-carbazol (V).

Aus *as.* Methyl-phenyl-hydrazin und *p*-Methyl-cyclohexanon erhält man in der oben beschriebenen Weise das isomere Tetrahydro-carbazol-Derivat als farblose, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 74° schmelzende Krystallmasse, die unter 12–13 mm etwas über 190° unzersetzt destilliert.

0.1465 g Sbst.: 9.61 ccm N (25°, 745 mm). — C₁₄H₁₇N. Ber. N 7.03. Gef. N 7.36.

Bei der gleichfalls bei 240° durchgeführten Hydrierung konnten wir nur die Hälfte der für 4 Atome H berechneten Menge Wasserstoff zur Absorption bringen. Dementsprechend betrug der in Säure unlösliche Teil mehr als die Hälfte des Ausgangsmaterials. Der lösliche Teil zeigte unter 12 mm fast denselben Siedepunkt (135–170°) wie das Reduktionsprodukt des 1.2.3.4-Tetrahydro-6.9-dimethyl-carbazols und ließ sich in dieselben zwei Komponenten zerlegen: die bei 130–135° siedende Dodekahydroverbindung (C₁₄H₂₅N. Ber. C 81.08, H 12.08. Gef. C 81.01, H 11.98), die durch das Jodmethylat charakterisiert werden konnte, und die bei 165–170° siedende Oktahydroverbindung, die beim Abkühlen erstarrte, bei 37–38° schmolz und sich bei der Schmelzpunkts-Mischprobe vollkommen identisch mit der oben beschriebenen Verbindung erwies.

Hydrierung des *N*-Methyl-hexahydro- und -tetrahydro-carbazols.

Das 1.2.3.4-Tetrahydro-9-methyl-carbazol, das von dem einen von uns vor längerer Zeit⁵⁾ flüchtig erwähnt und neuerdings auch von Perkin und Plant (l. c.) gewonnen worden ist, bildet sich wie die methylreicheren Verbindungen aus *as*-Methyl-phenyl-hydrazin und Cyclohexanon, siedet unter 12 mm bei 180° und erstarrt langsam beim Abkühlen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt es bei 50–51°.

0.1235 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.0930 g H₂O.

C₁₃H₁₆N. Ber. C 84.29, H 8.16. Gef. C 84.09, H 8.42.

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt zu dem öligen Hexahydro-carbazol (Sdp. 144° bei 15 mm, 162° bei 24 mm), das Perkin und Plant (l. c.) kürzlich als neu beschrieben haben, das aber J. v. Braun, K. Heider und L. Neumann schon vor 9 Jahren⁶⁾ auf anderem Wege (aus Hexahydro-carbazol) erhalten hatten. Erwärmt man Methyl-hexahydro-carbazol in Dekalin-Lösung mit Nickel im Rühr-Autoklaven in einer Wasserstoff-Atmosphäre, so beobachtet man, wenn die Reaktion nur kurze Zeit fortgesetzt wird, eine deutliche Druckzunahme. Beim Fraktionieren des Autoklaven-Inhaltes geht erst Dekalin, dann Methyl-hexahydro-carbazol und um 180° (12 mm) das beim Erkalten festwerdende Methyl-tetrahydro-carbazol über, dessen Menge bei einem Versuch auf über 70% der Theorie gebracht werden konnte.

Als wir 1.2.3.4-Tetrahydro-9-methyl-carbazol hydrierten, erhielten wir, indem nicht ganz die Hälfte der für 4 Atome Wasserstoff berechneten Menge aufgenommen wurde (die Reaktion kam dann zum Stillstand) ein Produkt, von dem ein sehr erheblicher Teil unter 12 mm unterhalb 140° überging. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand der Destillation ließ sich durch Behandeln mit 15-proz. Salzsäure in un verändertes Methyl-tetrahydro-carbazol und das von früheren Versuchen her bekannte *N*-Methyl-oktahydro-carbazol (Schmp. 94–95°) zerlegen. Der Vorlauf wurde mit verd. Salzsäure vom Dekalin getrennt, mit Alkali in Freiheit gesetzt und fraktioniert. Das meiste (nicht ganz 30% des angewandten Tetrahydro-carbazols) siedete unter 12 mm um 125° und besaß die Zusammensetzung des von Perkin und Plant bereits beschriebenen 9-Methyl-dodekahydro-carbazols.

0.1220 g Sbst.: 0.3607 g CO₂, 0.1278 g H₂O.

C₁₃H₂₃N. Ber. C 80.75, H 11.99. Gef. C 80.66, H 11.72.

Zur Identifizierung wurde die Base durch 1/2-stdg. Erwärmen mit Jodäthyl in das Jodäthylat verwandelt und dieses nach dem Umlösen aus Holzgeist-Äther in farblosen Blättchen vom Schmp. 223° (Perkin und Plant; 217°) erhalten.

0.1015 g Sbst.: 0.1916 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₁₅H₂₈NJ. Ber. C 51.65, H 8.08. Gef. C 51.50, H 8.14.

Das sich leicht mit Jodmethyl bildende Jodmethylat des *N*-Methyl-dodekahydro-carbazols krystallisiert sehr schön und schmilzt bei 245°.

0.1305 g Sbst.: 0.2409 g CO₂, 0.0194 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 0.0958 g AgJ.

C₁₄H₂₆NJ. Ber. C 50.14, H 7.82, J 37.86. Gef. C 50.36, H 7.83, J 37.58.

Die beiden quartären Jodide können bequem benutzt werden, um die kleinen Mengen Dodekahydrobasen nachzuweisen, welche sich aus *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-oktahydro-carbazol bei der Behandlung mit Nickel und Wasser-

⁵⁾ B. 41, 2607 [1908].

⁶⁾ B. 49, 2613 [1916].

stoff im Rühr-Autoklaven bilden. Führt man beispielsweise die Reaktion mit der Äthylverbindung durch (Temperatur etwa 240° , eine deutliche Druckabnahme ist wegen der gleichzeitigen Dehydrierung des Oktahydro-carbazolkörpers nicht wahrzunehmen) und zieht die Reaktionsmasse mit verd. Salzsäure aus, so lösen sich darin, indem ein Gemisch schwer trennbarer wasserstoff-ärmerer Verbindungen zurückbleibt, die Ausgangsverbindung und ihr Hydrierungsprodukt. Sie können bequem durch fraktionierte Destillation getrennt und das um 135° (13 mm) siedende *N*-Äthyl-dodekahydro-carbazol, das Perkin und Plant schon in den Händen gehabt haben, durch Anlagerung von Jodmethyl identifiziert werden. Die Menge ist sehr bescheiden, denn sie beträgt bei etwa 2-stdg. Verweilen des Äthyl-oktahydro-carbazols im Autoklaven nur wenige Prozente.

Das Perkin-Plantsche Oktahydro-carbazol.

Die Angaben der beiden englischen Forscher über das Cyclohexylenazin (VIII) und dessen Umwandlung in ein Carbazol-Derivat $C_{12}H_{17}N$ können wir bestätigen; nur fanden wir, daß es nach der Behandlung des Azins mit Salzsäure in Tetralin zweckmäßiger ist (bei der leichten Zersetzlichkeit des Carbazolkörpers), das Tetralin nicht mit Wasserdampf abzutreiben, sondern die Base bloß mit Salzsäure auszuschütteln, mit Alkali freizumachen und zu destillieren. Die Ausbeute an reinem, aus Holzgeist umkrystallisiertem Produkt konnten wir so auf etwas über 30% bringen.

Wird das *N*-Methylderivat (X), dessen Eigenschaften mit dem von Perkin und Plant angegebenen übereinstimmen, in der gleichen Gewichtsmenge Äther gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Bromcyan, das in einem Teil Äther gelöst wird, unter Kühlung versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb, dann weinrot, und es beginnt nach kurzem Stehen die Abscheidung von farblosen Krystallen, die man rasch absaugen muß, da sie sonst einer fortschreitenden Zersetzung anheimfallen, ebenso wie dies bei der Lösung der Fall ist, die sich zusehends dunkler färbt. Der farblose Stoff sintert bei 98° und schmilzt bei 103° , beim Aufbewahren im Exsiccator färbt er sich dunkler und zeigt allmählich Blausäure-Geruch. Der Stickstoff-Gehalt, der bei einem ganz frischen Präparat sehr nahe übereinstimmend mit einer aus 2 Mol. Base + 1 Mol. Bromcyan bestehenden Verbindung ($C_{27}H_{34}N_3Br$, ber. N 8.6, gef. N 8.3) ermittelt wurde, vermindert sich dementsprechend ein wenig bei etwas älteren Präparaten und wurde von uns z. B. bei einem bei 103° schmelzenden Produkt zu 7.3% ermittelt. Dieser hohe Stickstoff-Gehalt und die Veränderlichkeit des Bromids lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die in der Einleitung geschilderte Ringsprengung der Base durch Bromcyan (XI) stattfindet.
