

4) *trans-p*-Amino-stilben.

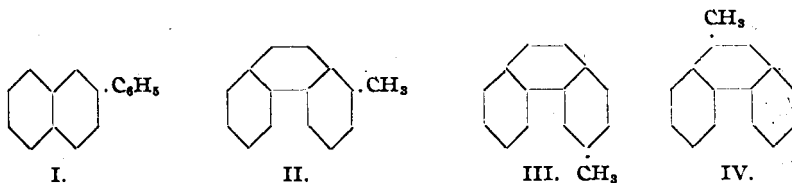
0.50 g *cis-p*-Amino-stilben werden in 2 ccm Benzol gelöst und mit einem Körnchen Jod versetzt. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand noch 15 Min. im Ölbad auf 140—150° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu gelben Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisiert, 0.44 g (88% d. Th.) hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 151° liefern. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem des bekannten *trans-p*-Amino-stilbens überein.

410. Otto Kruber und Alfred Marx: Beiträge zur Kenntnis des Anthracenöls des Steinkohlenteers.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 2. November 1938.)

Zu den schon länger bekannten Bestandteilen des noch immer sehr wenig erforschten Steinkohlenteer-Anthracenöls kamen vor einigen Jahren 2 neue Kohlenwasserstoffe, das 4.5-Methylen-phenanthren und das 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthren¹⁾. Wir können jetzt noch 4 weitere neue Kohlenwasserstoffe anführen, welche alle zwischen 350 und 360° sieden. Es gelang uns zunächst, das bei 357° siedende 2-Phenyl-naphthalin (I) aufzufinden, welches anscheinend Fittig²⁾ im Jahre 1872 schon einmal im Anthracenöl beobachtete, das seitdem aber unter den Bestandteilen des Steinkohlenteers wieder ganz in Vergessenheit geraten war. Ferner konnten wir aus der Reihe der im Steinkohlenteer überhaupt noch nicht bekannten Methylphenanthrene 3 Körper, das 1-Methyl-phenanthren (II), das 3-Methyl-phenanthren (III) und das 9-Methyl-phenanthren (IV) nachweisen.

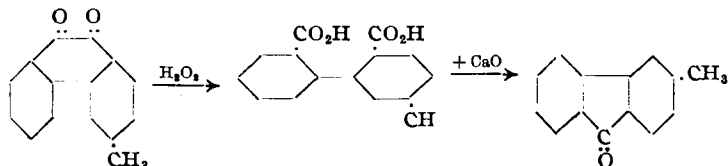


Das 2-Phenyl-naphthalin und das 1-Methyl-phenanthren konnten auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer verhältnismäßig hoch liegenden Schmelzpunkte aus eigens vorbereiteten neutralen Fraktionen durch Auskühlung und Umlösen der festen Ausscheidungen rein gewonnen werden. Zur Entfernung von festen mitausgefallenen Begleitern war nur leichtes Anoxydieren mit Bichromat erforderlich. Der Nachweis der beiden anderen Methylphenanthrene, welche leichter löslich sind und auch tiefer schmelzen, gelang nur mit Hilfe der fraktionierten Pikratfällung. Ihre präparative Darstellung bleibt darum auch weiterhin noch schwierig und umständlich.

Die Kennzeichnung des 2-Phenyl-naphthalins erfolgte durch Überführung in das 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) und dessen 3-Amino-Derivat, sowie durch Herstellung der Diacetyl-Verbindung des letzteren nach Th. Zincke und A. Breuer³⁾, die des 1- und des 3-Methyl-phenanthrens durch Um-

¹⁾ O. Kruber, B. 67, 1000 [1934]. ²⁾ B. 5, 806 [1872]. ³⁾ A. 226, 38 [1884].

wandlung in die bekannten 9.10-Dichinone und deren schön krystallisierende Azine. Das 3-Methyl-phenanthren-dichinon-(9.10) wurde ferner nach dem von Weitz und Mitarbeitern⁴⁾ für das Phenanthren angegebenen Verfahren mit Perhydrol zu der noch unbekannt 5-Methyl-diphensäure abgebaut, welche beim Erhitzen mit Kalk in 3-Methyl-fluorenon überging:



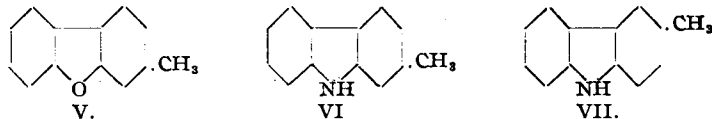
Das 9-Methyl-phenanthren wurde auf dem von W. E. Bachmann⁶⁾ angegebenen Wege synthetisch hergestellt. Durch Mischprobe, auch der Pikrate, wurde die Übereinstimmung mit dem im Anthracenöl neu aufgefundenen Kohlenwasserstoff erwiesen.

In einer etwa 50° tiefer von 304—309° siedenden neutralen Vorlauf-fraction des Anthracenöls fanden wir weiterhin das im Steinkohlenteer bisher noch nicht bekannte, synthetisch aber schon dargestellte⁶⁾ 2-Methyl-diphenylenoxyd (V) vom Schmp. 66° auf. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde daraus die ebenfalls schon bekannte⁷⁾ Diphenylenoxyd-carbonsäure-(2) hergestellt.

Das 2-Methyl-diphenylenoxyd wurde durch fraktionierte Sulfurierung in Gestalt einer nach langem Stehenlassen festen Sulfonsäure aus der Fraktion abgeschieden. Das Natriumsalz dieser Sulfonsäure wurde durch mehrfaches Umlösen gereinigt und daraus der Grundstoff mit überhitztem Wasserdampf abgespalten.

Im Gegensatz zum Diphenylenoxyd selbst lassen sich die Homologen leicht sulfurieren und aus den Sulfonsäuren auch leicht abspalten.

Aus derselben Anthracenöl-Vorlauf-fraction konnte durch vorsichtiges Verschmelzen mit Kali bei 180° zum ersten Male das schon früher nachgewiesene⁸⁾ α -Naphthonitril über eine Kali-Additionsverbindung und das Pikrat rein erhalten werden. Auch in höheren Siedegraden des Anthracenöls kommen noch Nitrile vor, worauf schon das beim Erhitzen mit Kali stets in reichlichen Mengen entweichende Ammoniak hinweist. Aus dem Gemenge



der Carbonsäuren, welche durch Verschmelzen der eigentlichen, von 330—340° siedenden Phenanthren-fraction des Anthracenöls erhalten worden waren, konnten wir durch Entcarboxylierung Fluorenon (aus Fluoren durch Oxydation bei der Verseifung entstanden) nachweisen. Damit dürfte der Beweis für das Vorkommen von Fluoren-nitrilen als Begleiter des Phenanthrens im Anthracenöl erbracht sein.

⁴⁾ E. Weitz, H. Schobbert u. H. Seibert, B. **68**, 1163 [1935].

⁵⁾ C. **1934** II, 2079.

⁶⁾ Y. Suggii u. H. Shindo, C. **1935** I, 698.

⁷⁾ H. Gilman, E. W. Smith u. L. C. Cheney, C. **1936** I, 1016.

⁸⁾ O. Kruber, B. **65**, 1393 [1932].

In den über 350° siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers sind außer dem Carbazol (Sdp. 352°) und dem schon in das Steinkohlenteerpech gehörenden 2,3-Benzo-carbazol stickstoffhaltige Verbindungen bisher noch nicht ermittelt worden. Daß auch die Methylcarbazole im Anthracenöl vorhanden sind, konnten wir im Verlaufe einer schon vor einigen Jahren ausgeführten⁹⁾ Untersuchung zeigen, deren Ergebnisse jetzt kurz angeführt seien. Aus einer zähflüssigen, von 365—375° siedenden neutralen Anthracenöl-Nachlauf-fraktion wurde das Gemisch der homologen Carbazole durch Ausschmelzen mit überschüssigem Ätzkali bei 260—270° abgetrennt. Nach weiterer Reinigung dieses Stoffgemisches durch Umlösen aus Toluol wurden „Mischkrystalle“ erhalten, aus denen durch Krystallisation und auf dem Wege der Pikratfällung dann reines 2-Methyl-carbazol (VI) und 3-Methyl-carbazol (VII) erhalten wurden. Ihre Konstitution wurde durch Mischprobe mit den synthetisch hergestellten Stoffen erwiesen.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial zum Nachweis und zur Gewinnung der 4 zuerst genannten Kohlenwasserstoffe diente sog. Anthracen-Nachlauf von der bereits früher angegebenen¹⁰⁾ Beschaffenheit. Er wurde, wie gleichfalls schon beschrieben, vorbehandelt, also mit verd. Lauge und Säure neutral gewaschen und hernach durch wiederholte Destillation mit längerer Kolonne bei vermind. Druck in engere Fraktionen zerlegt. Die Begleitstoffe vom Carbazol-Typus wurden, soweit möglich, schon durch Auskühlen und nachfolgend noch durch Verschmelzen mit Kali entfernt.

1) 2-Phenyl-naphthalin (I).

3.5 kg einer dickflüssigen Fraktion der engen Siedegrenzen 356—360° wurden bei vermind. Druck mit 1 m langer Raschig-Kolonne in einzelne Fraktionen zerlegt, die hernach mit Eis ausgekühlt wurden. Die scharf abgesaugten, gelblich-weißen Ausscheidungen (490 g) wurden 2-mal aus Alkohol umgelöst, worauf 200 g eines weißen, schwach bläulich fluoreszierenden Pulvers mit unscharfem Schmelzpunkt erhalten wurden. 50 g dieses Pulvers wurden mit 25 g Natriumbichromat in 500 ccm 50-proz. Essigsäure 1 Stde. unter Rühren bei 40° anoxydiert. Nach Ausfällung mit Wasser wurde abgesaugt und aus der 10-fachen Menge Alkohol umgelöst. Das reine 2-Phenyl-naphthalin krystallisierte in kleinen weißen Blättchen. Schmp. 103° (unkorr.). Ausb. 36 g. Sdp.₇₆₀ 357—358°.

30.60 mg Sbst.: 105.65 mg CO₂, 16.15 mg H₂O.

C₁₆H₁₂. Ber. C 94.12, H 5.88. Gef. C 94.16, H 5.91.

Ein Pikrat bildet das 2-Phenyl-naphthalin nicht. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure ergab das schon von Zincke und Breuer (a. a. O.) hergestellte 2-Phenyl-1,4-naphthochinon (Schmp. 109°), für welches wir den Schmp. 111° fanden. Das daraus nach der Vorschrift der genannten Forscher gewonnene 2-Phenyl-3-amino-1,4-naphthochinon krystallisierte in glänzenden rubinroten, abgeschrägten Blättchen vom Schmp. 177°. Zincke und Breuer geben den Schmp. 173—175° an. Auch für das nach den gleichen Autoren hergestellte 1,3-Diacetyl-2-phenyl-3-amino-1,4-naphthochinon, das goldgelbe Nadeln bildet, fanden wir den nur ganz wenig verschiedenen Schmp. 203—204°.

⁹⁾ Dieser Teil der Arbeit wurde von Hrn. Dr. W. Schade durchgeführt.

¹⁰⁾ B. 67, 1002 [1934].

2) 1-Methyl-phenanthren (II).

Aus 1200 g einer neutralen Anthracenöl-Fraktion, die zwischen 352 und 358° siedete, wurden nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank 250 g feste Ausscheidungen erhalten, welche sich nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol als ein unscharf zwischen 80 und 90° schmelzendes Gemisch verschiedener Stoffe erwiesen. 45 g dieses Gemisches wurden, wie vorher beschrieben, schwach anoxydiert. Das dabei Unangegriffene (35 g) wurde 3-mal aus der 10-fachen Menge Alkohol umgelöst. Es wurden 10 g reines 1-Methyl-phenanthren in großen, glänzend weißen Schuppen erhalten. Schmp. 119°. Sdp.₇₆₃ 354—355°.

0.1436 g Sbst.: 0.4930 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.63, H 6.39.

Das Pikrat des Kohlenwasserstoffes, das 9.10-Dichinon, wie auch das daraus hergestellte Azin zeigten die aus dem Schrifttum¹¹⁾ bekannten Schmelzpunkte, so daß weitere Versuche zum Beweise der Konstitution sich erübrigten.

Die Ausbeuten bei der Herstellung des 2-Phenyl-naphthalins und der Methylphenanthrene hängen naturgemäß ganz von der Beschaffenheit der Ausgangsfraktionen ab, d. h. davon, wie weit es gelungen ist, die am meisten störenden Verunreiniger, z. B. das 2-Methyl-anthracen, durch Destillation oder vorsichtiges Auskühlen zu entfernen. Sie geben kein Bild von den wirklich im Anthracenöl vorkommenden Mengen der neuen Stoffe.

3) 3-Methyl-phenanthren (III).

Der Kohlenwasserstoff konnte nur durch Pikratfällung rein erhalten werden. Diese an sich bei den vorliegenden Stoffgemischen schon nicht viel versprechende Arbeitsweise war hier noch besonders schwierig mit Erfolg anzuwenden, weil der Hauptbegleiter des 3-Isomeren, das 1-Methyl-phenanthren, ein ganz ähnlich schmelzendes Pikrat mit nahezu gleicher Löslichkeit bildet. Durch häufig wiederholtes (10—12-maliges) längeres Auskühlen einer flüssigen, von 352—358° siedenden Fraktion, waren höher schmelzende und schwerer lösliche Stoffe weitgehend ausgeschieden worden. 500 g dieses Öls wurden bei 3 mm mit Kolonnenaufsatz in Fraktionen von je etwa 50 g zerlegt. Die Fraktionen 2, 3 und 4, aus 182 g, wurden in 900 ccm Alkohol gelöst und mit 275 g in 1400 ccm Alkohol gelöster Pikrinsäure versetzt. Das in rotgelben Nadeln auskrystallisierte Pikrat (275 g) zeigte erst nach 6-maligem Umlösen den richtigen Schmp. 139° (30 g). Daraus wurden nach Zerlegen mit Ammoniak und Destillation (Sdp.₇₆₉ 350°) 12 g des Kohlenwasserstoffes erhalten, der aus der 10-fachen Menge Alkohol in kleinen weißen Nadeln krystallisierte. Schmp. 65°.

0.1420 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.96, H 6.11.

Das *o*-Dichinon, wie auch das daraus hergestellte Azin, zeigten den richtigen, aus dem Schrifttum bekannten Schmelzpunkt¹²⁾.

Oxydativer Abbau des 3-Methyl-phenanthren-dichinons-(9.10): 2 g des Chinons wurden mit 10 ccm Perhydrool und 18 ccm 2-*n*. Natronlauge gut verrührt. Das anfänglich starke Schäumen ließ nach 1½-stdg. Rühren nach. Es wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt, nach Stehenlassen über Nacht filtriert und angesäuert.

¹¹⁾ R. D. Haworth, C. 1932 II, 537; G. Darzens u. A. Levy, C. 1935 II, 1540.

¹²⁾ R. Pschorr, B. 39, 3112 [1906]; R. D. Haworth, a. a. O.

Die 5-Methyl-diphensäure fiel in weißen Flocken aus (1.7 g). Die Säure ist in Alkohol und Äther sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Sie kristallisierte aus viel heißem Wasser in weißen Nadelchen, Schmp. 208°.

0.1275 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.0529 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 70.29, H 4.72. Gef. C 70.50, H 4.64.

0.0703 g Sbst. verbr. 5.5 ccm n₁₀-NaOH. Ber. 5.5 ccm.

1.5 g 5-Methyl-diphensäure wurden mit 3.5 g gepulvertem Kalk gut vermischt, dann in einem Destillierkölbchen geglüht. Mit etwas Wasser destillierte ein schnell erstarrendes rotes Öl über. Nach Abpressen auf Ton wurde aus Alkohol umgelöst: gelbe Prismen, Schmp. 69°. Mischprobe mit 3-Methyl-fluorenon ergab Übereinstimmung.

4) 9-Methyl-phenanthren (IV).

Die letzten Fraktionen 8, 9 und 10 der Destillation von 500 g Öl (vergl. oben 3-Methyl-phenanthren), zus. 160 g, ergaben bei der Pikrierung, nach vorausgegangener 8—10-mal wiederholter Ausscheidung von 1-Methyl-phenanthren und β-Methyl-anthracen, durch Auskühlen ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes Pikrat vom Schmp. 156°. Der daraus abgespaltene Kohlenwasserstoff, welcher bei 354—355°/760 mm siedete, kristallisierte aus Alkohol in kleinen Prismen; Schmp. 92°. Ausb. 1.5—2%.

32.74 mg Sbst.: 112.51 mg CO₂, 18.16 mg H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.72, H 6.21.

Mischschmelzpunkt, auch der Pikrate, mit synthetisch nach der Vorschrift von W. E. Bachmann (a. a. O.) hergestelltem 9-Methyl-phenanthren ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

5) 2-Methyl-diphenylenoxyd (V).

Als Ausgangsmaterial zur Ermittlung und Darstellung dieses Stoffes und des α-Naphthonitrils (s. Abschnitt 6) diente einige schon enger um 300° herum siedende neutrale Anthracenöl-Vorlaufaktionen, die bei der Vorbereitung der Hauptfraktionen entfallen waren.

1.12 kg einer zwischen 304 und 309° siedenden Fraktion wurden mit je 100 g konz. Schwefelsäure (98—99-proz.) bei 45—50° und jeweiligem 2—2½-stdg. Rühren sulfuriert. Die mit je 50 ccm Wasser versetzten dickflüssigen, rohen Sulfonsäuren (14 Ansätze) zeigten nur wenig Krystallisationsfähigkeit. Erst nach 3—4 Wochen langem Stehenlassen waren die Ansätze II—VI zum größeren und VII—XII zum kleineren Teile fest geworden. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt (420 g). Durch wiederholtes Umlösen aus 25—30-proz. Schwefelsäure konnten einheitliche Krystallformen nicht erhalten werden. Erst die 2-mal aus Wasser umgelösten Natriumsalze dieser Sulfonsäuren bildeten kleine, aber doch einheitlich aussehende Blättchen. Durch deren Behandlung mit Wasserdampf bei Gegenwart 70-proz. Schwefelsäure wurde das 2-Methyl-diphenylenoxyd schon bei 120° als bereits im Kühler fest werdender Stoff abgespalten. Nach Umlösen aus verd. Alkohol wurden weiße glänzende Prismen erhalten. Schmp. 66°. Ausb. 21 g. Sdp.₇₅₆ 303—304°.

0.1521 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₁₉H₁₀O. Ber. C 85.71, H 5.48. Gef. C 85.85, H 5.24.

Das Pikrat bildet aus Alkohol hellgelbe Nadeln; Schmp. 104°.

33.13 mg Sbst.: 2.85 ccm N (21°, 768 mm).

C₁₉H₁₃O₆N₃. Ber. N 10.22. Gef. N 10.09.

Durch Oxydation des 2-Methyl-diphenylenoxyds mit Kaliumpermanaganat auf dem Wasserbade unter Rühren bei Zugabe von Magnesiumsulfat wurde in guter Ausbeute die Diphenylenoxyd-carbonsäure-(2) erhalten. Schmp. 272°. Der daraus hergestellte Methylester zeigte den richtigen Schmp. 138°¹³⁾.

6) Gewinnung von α -Naphthonitril mittels der Kalischmelze.

3 kg einer zwischen 299 und 303° siedenden neutralen Vorlauffraktion wurden in einer eisernen Rührblase mit 1.5 kg technischem Ätzkali 2 Stdn. bei 190° verschmolzen. Am Entlüftungsrohr machte sich ein vor allem anfangs recht starker Ammoniakgeruch bemerkbar, welcher nach 1 Stde. schwächer wurde. Die Schmelze wurde nach Entfernung des Rührers erkalten gelassen. Als Schmelzprodukt wurde nach Abtrennung des überstehenden unangegriffenen Öls (2.5 kg) eine teils harte, teils zähe, nicht glatt abgesetzte dunkelbraune Masse sichtbar, das Gemisch der entstandenen Additionsverbindungen. Es wurde mit warmem Toluol verrührt, wobei es pulverige Form annahm. Nach Absaugen und Auswaschen mit Toluol wurde es als gelblich braune Masse in warmes Wasser eingetragen, wobei die Kali-Additionsverbindungen zerfielen. Nach Abkühlung und Abtrennung der Lauge schieden sich neben öligen auch feste Anteile ab, welche abgesaugt wurden (53 g). Sie erwiesen sich als ein Gemisch von α -Naphthonitril mit α -Naphthoesäureamid. Das Gemisch wurde bei vermind. Druck destilliert. Das Destillat war nur bei Eiskühlung ganz fest. Die höher schmelzenden Anteile des Destillats wurden abgesaugt und aus Eisessig umgelöst. Es wurden große farblose Platten, Schmp. 204°, erhalten (9 g). Der bei Raumtemperatur ölige Teil des Destillats (34 g) siedete unzersetzt bei 296—297°/760 mm. Er wurde in alkohol. Lösung pikriert. Es bildete sich ein hellgelbes, in derben Prismen krystallisierendes Pikrat; Schmp. 98—99°.

29.52 mg Subst.: 3.75 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{17}H_{10}O_7N_4$. Ber. N 14.66. Gef. N 14.80.

Durch Zerlegen desselben wurde das schnell fest werdende reine α -Naphthonitril erhalten; Schmp. 38—39°. Ausb. 22 g. Dessen Verseifung mit Kalilauge ergab reine α -Naphthoesäure; Schmp. 160°. Aus der abgetrennten und geklärten Lauge der Schmelze schieden sich beim Ansäuern bräunlich gefärbte, noch etwas schmierige Carbonsäuren aus. Sie wurden durch Umfällen mit Bicarbonatlösung und Destillat gereinigt. Sie erwiesen sich als ein Gemisch von α - und β -Naphthoesäure (50 g).

7) Nachweis von Fluoren-nitrilen

als Begleiter des Phenanthrens im Anthracenöl.

6 kg einer neutralen mit festen Ausscheidungen stark durchsetzten Rohphenanthren-Fraktion, welche zwischen 320 und 340° siedete, wurden in einer eisernen Rührblase 3 Stdn. mit 3 kg technischem Ätzkali bei 200° verschmolzen. Zu Beginn der Schmelze machte sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Nach Erkalten wurde das Unangegriffene (5.3 kg) abgetrennt, die feste Kalischmelze in heißem Wasser gelöst und die Lösung nach Abkühlung filtriert. Beim Ansäuern fiel das dunkel gefärbte, nach Stehenlassen über Nacht halbwegs feste Gemisch der entstandenen Carbonsäuren aus, die noch stark von phenolischen Spaltkörpern verunreinigt waren.

¹³⁾ vergl. H. Gilman u. Mitarbb. (a. a. O.).

Zur Reinigung der Carbonsäuren wurde das abgesaugte Gemisch (60 g) mit Kalkmilch unter öfterem Aufkochen ausgezogen. Nach Wiederausfällung mit Salzsäure wurde nochmals mit Bicarbonatlösung ausgezogen. Aus der Lösung fielen die Carbonsäuren wieder in halbfestem Zustande aus. Sie wurden in Toluol aufgenommen und bei vermind. Druck überdestilliert. Das gelb gefärbte, nach Erkalten feste Destillat (25 g) wurde mit pulverförmigem gebranntem Kalk vermischt und geglüht. Das gelbroth gefärbte feste Destillat (10 g) wurde 2-mal aus Alkohol umgelöst, aus welchem lange gelbe Prismen auskrystallisierten (1.5 g). Sie erwiesen sich durch Schmp. (83°) und Mischprobe als Fluorenon.

8) 2-Methyl-carbazol (VI) und 3-Methyl-carbazol (VII).
(Bearbeitet von W. Schade.)

Als Ausgangsmaterial für den Nachweis der Methyl-carbazole diente ein in üblicher Weise neutral gewaschener, zähflüssiger Anthracenöl-Nachlauf, der zwischen 360 und 380° siedete. Durch Verschmelzen mit überschüss. Ätzkali bei 260—270° wurde das Gemisch der Carbazol-Homologen, welche in dieser Fraktion in einer Menge von 15—20% enthalten sind, in bekannter Weise von den Kohlenwasserstoffen abgetrennt. Das aus den Carbazolkali-Verbindungen mit Wasser ausgeschiedene Homologen-Gemisch stellte nach der Destillation ein gelb-grünliches, ölhaltiges Gemenge amorpher fester Stoffe dar. Nach 2- bis 3-maligem Umlösen aus Toluol wurde es rein weiß erhalten. Aus diesen „Mischkrystallen“ ließ sich, wenn die Ausgangsfraktion durch richtige Fraktionierung von dem hier am meisten störenden Grundstoff der Reihe, dem Carbazol selbst, frei war, durch Umlösen aus Xylol das am höchsten schmelzende 2-Methyl-carbazol leicht rein gewinnen. Es bildet glänzende weiße Blättchen; Schmp. 259°. Sdp.₇₆₅363°.

0.1506 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₃H₁₁N. Ber. C 86.19, H 6.08, N 7.74. Gef. C 86.24, H 6.22, N 7.77.

Synthetisch nach W. Borsche, A. Witte und W. Bothe¹⁴⁾ hergestelltes 2-Methyl-carbazol erwies sich durch Mischprobe als übereinstimmend mit dem aus dem Steinkohlenteer herrührenden. Aus den Rückständen der Mutterlaugen des 2-Methyl-carbazols ließ sich durch Pikratfällung in allerdings nur schlechter Ausbeute 3-Methyl-carbazol nachweisen:

120 g Mutterlaugenrückstand (Schmp. 188—191°) wurden in 2 l Alkohol gelöst und heiß mit einer Lösung von 100 g Pikrinsäure in 500 ccm Alkohol versetzt. Beim langsamen Erkalten wurden orangegelbe feine Nadeln erhalten, die nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol scharf bei 179° schmolzen. Der aus dem Pikrat mit Ammoniak abgespaltene Grundstoff bildete nach Umlösen aus Alkohol farblose glänzende Blättchen; Schmp. 207°. Sdp.₇₆₅365°. Ausbeute: 8 g.

0.1456 g Sbst.: 0.4590 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₃H₁₁N. Ber. C 86.19, H 6.08, N 7.74. Gef. C 85.98, H 6.21, N 7.60.

3-Methyl-carbazol wurde ebenfalls nach Borsche, Witte und Bothe (a. a. O.) synthetisch hergestellt. Eine Mischprobe bestätigte die Übereinstimmung mit dem im Anthracenöl aufgefundenen Körper.

¹⁴⁾ A. 359, 61 [1908].