

Messung werden Proben entnommen, mit Eiswasser abgeschreckt und im Spektrographen gemessen. Wir haben die Änderung der Absorption für 5 verschiedene Wellenlängen gemessen und die Ergebnisse gemittelt. Die Reaktion ist erster Ordnung.

Tab. 4. *RG*-Konstanten für die Isomerisierung des *syn*-Benzoldiazotats und der *p*-Chlor-Verbindung

	$k_1 \cdot 10^2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$		
	80°C	90°C	100°C
Benzoldiazotat	1.8	5.0	11
	1.7	4.5	13
		4.8	12
<i>p</i> -Chlor-benzoldiazotat	3.8	9.6	28
	4.1	9.9	25
		8.6	25

GEORG WITTIG und WOLFGANG BEHNISCH

Dehydrobenzol und *N*-Methyl-pyrrol

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Heidelberg
(Eingegangen am 17. Juli 1958)

In Fortführung der Untersuchungen über die dienophilen Eigenschaften von *Dehydrobenzol* wurde dieses mit *N*-Methyl-pyrrol in Reaktion gebracht, wobei die aus einer 1.4-Addition hervorgehenden Verbindungen VI und VII als Hauptprodukte zu isolieren waren. Ihr Entstehungsschemismus wird diskutiert und zum Schluß auf die Bedeutung des HOFMANN-Abbaus bei *endo*-Ammoniumhydroxyden hingewiesen.

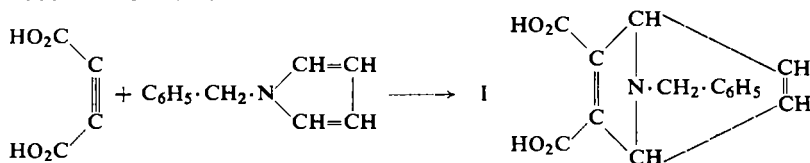
Bei unseren Untersuchungen über Dienreaktionen des *Dehydrobenzols* (II)¹⁾ wurde auch dessen Verhalten gegenüber *N*-Methyl-pyrrol studiert. Diese heterocyclische Verbindung bot insofern ein besonderes Interesse, als Pyrrolderivate den Partner wie Maleinsäure-anhydrid nicht normal in 1.4-Stellung anlagern, sondern nach dem Schema der substituierenden Addition reagieren²⁾. Die einzige neuerdings bekannt gewordene Ausnahme³⁾ bildet die Umsetzung von *N*-Benzyl-pyrrol mit *Acetylen-*

¹⁾ G. WITTIG und E. KNAUSS, Chem. Ber. **91**, 895 [1958]; G. WITTIG und L. POHMER, ebenda **89**, 1334 [1956].

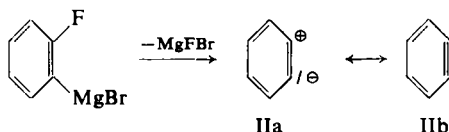
²⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **486**, 221 [1931]; **498**, 1 [1932]; K. ALDER, „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Bd. I, 3. Aufl., S. 256 (Verlag Chemie, Weinheim 1949).

³⁾ L. MANDELL und W. A. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2343, 6198 [1957].

dicarbonsäure, bei der außer Produkten der substituierenden Addition auch das Dienaddukt I isoliert wurde:



Das für unsere Zwecke benötigte *Dehydrobenzol* wurde aus *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran bereitet, wobei über das nicht faßbare *o*-Fluor-phenylmagnesiumbromid die kurzlebige Verbindung II entsteht, deren „Alsob-Struktur“ mit der Isolierung der Dienaddukte des Furans bzw. Cyclopentadiens¹⁾ nahe gelegt wurde:



Bei der Umsetzung von *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Gegenwart von *N*-Methyl-pyrrol, das nach Anspringen der Grignard-Reaktion in äquimolekularer Menge hinzugefügt worden war, erhielt man als Hauptprodukt ein bei 157–157,5° schmelzendes Amin, das der Summenformel C₁₇H₁₅N zufolge durch Addition von zwei Molekeln Dehydrobenzol an Methylpyrrol entstanden war.

Die Möglichkeit, daß es sich bei der fraglichen Verbindung um *N*-Methyl-2,5-diphenyl-pyrrol als Produkt einer substituierenden Addition handelt, schied aus, da das auf bekannten Wegen erhältliche Vergleichspräparat bei 201–202° schmilzt⁴⁾. Da außerdem das Infrarotspektrum nicht die charakteristische Schwingung des monosubstituierten Benzolkerns erkennen läßt, entfielen alle weiteren Strukturen mit Phenylsubstituenten.

Der ungesättigte Charakter desamins folgt aus seinem Verhalten bei der katalytischen Hydrierung, wobei unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff ein bei 136 bis 137° schmelzendes Amin C₁₇H₁₇N entstand. Die Ausgangsverbindung besitzt also eine aktive C=C-Bindung, die offenbar in einem partiell hydrierten Benzolring liegt, da eine Lösung von Brom in Chloroform rasch unter Bildung von Bromwasserstoff entfärbt wurde.

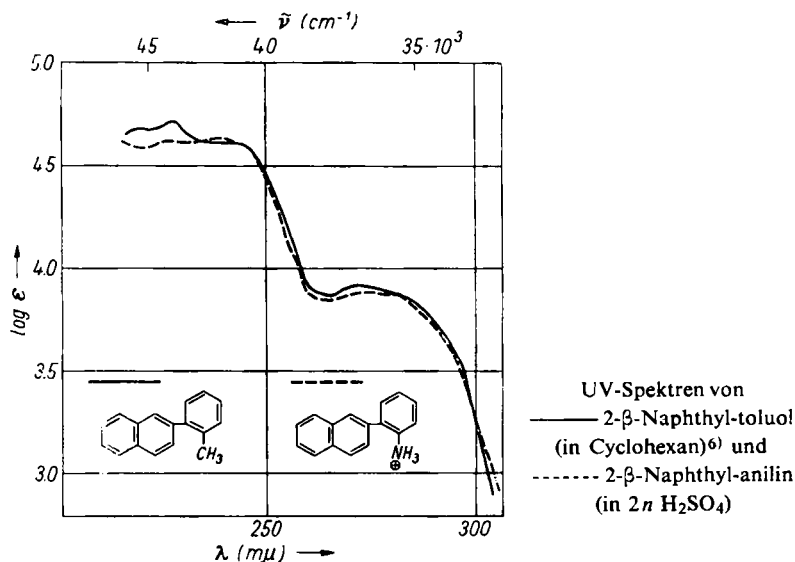
Das schwach basische Amin C₁₇H₁₅N bildete ein *Jodmethylat*, dessen mit Silberoxyd bereitete quartäre Base schon bei Raumtemperatur im Laufe von 2 Tagen und innerhalb einer Stunde beim Kochen der wäßrigen Lösung praktisch neutral war. Das bei diesem HOFMANN-Abbau unter milden Bedingungen resultierende Produkt vom Schmp. 56–56,5° hatte der Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung nach die

⁴⁾ R. LUKEŠ und V. PRELOG, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 1, 334 [1929]; C. 1929 II, 997. Prof. PRELOG-Zürich sei für das Vergleichspräparat gedankt. Nach eigenen Arbeiten ließ sich *N*-Methyl-2,5-diphenyl-pyrrol in vorzüglicher Ausbeute nach C. PAAL und L. KNORR (Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 301 [1885]) aus 1,2-Dibenzoyl-äthan und wäßriger Methylamin-Lösung gewinnen.

erwartete Zusammensetzung $C_{18}H_{17}N$, die für eine Sprengung des heterocyclischen Ringes unter Bildung einer Dimethylaminogruppe und einer Doppelbindung sprach.

Damit in Übereinstimmung stand das Verhalten des Abbauamins beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, wobei es zu einem primären Amin $C_{16}H_{13}N$ vom Schmp. $96.5-97.2^\circ$ entmethylert wurde. Da es aromatischer Natur war, wie im Handversuch die Kupplungsfähigkeit der diazotierten Base mit β -Naphthol zu einem roten Farbstoff nahelegte, erschien für seine Struktur unter Berücksichtigung aller erwähnten Indizien die Formel des *2- β -Naphthyl-anilins* (IV, $-NH_2$ statt $-N(CH_3)_2$) (Schmp. 95°) diskutabel⁵⁾.

Die in ihrem Gang nahezu gleichen Absorptionskurven im UV-Spektrum des Ammoniumsalzes und des *2- β -Naphthyl-toluols* gaben der Vermutung Rückhalt (Abbild.).



Da das Amin $C_{16}H_{13}N$ bei der Entmethylierung des Amins $C_{18}H_{17}N$ entstanden war, mußte es sich bei diesem HOFMANN-Abbauprodukt um das *N,N-Dimethyl-2- β -naphthyl-anilin* (IV) handeln.

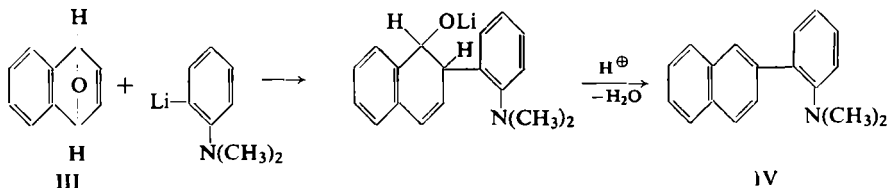
Zur Herstellung des Vergleichspräparates erschien der von G. WITTIG und L. POHMER⁷⁾ vorgeschlagene Weg zur Synthese von β -substituierten Naphthalinen aus *Dihydronaphthalin-endoxyd* III und metallorganischen Verbindungen gangbar. Im vorliegenden Fall ließ man daher auf das Endoxyd III *o-Lithium-dimethylanilin* einwirken und isolierte nach Behandlung des Intermediärproduktes mit methanolischer

⁵⁾ Weniger wahrscheinlich das strukturell noch nicht gesicherte *4- α -Naphthyl-anilin* vom Schmp. $94-95^\circ$; R. PUMMERER und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3101 [1922].

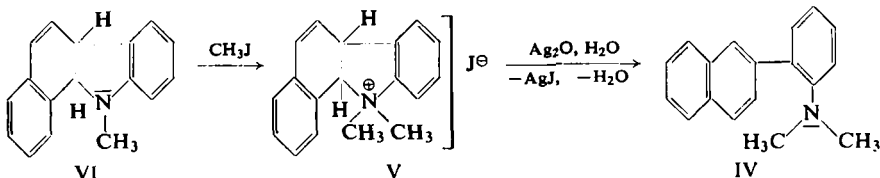
⁶⁾ R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, UV-Spectra of Aromatic Compounds, Verlag John Wiley & Sons, New York 1951, S. 298.

⁷⁾ Chem. Ber. **89**, 1338 [1956]; G. WITTIG, Angew. Chem. **69**, 247 [1957].

Salzsäure in 34-proz. Ausbeute die bei 54.5–56° schmelzende Verbindung IV, die sich als identisch mit dem Abbauamin vom Schmp. 56–56.5° erwies.



Weiterhin zurückschließend mußte der zum *Dimethyl-β-naphthyl-anilin* IV führende HOFMANN-Abbau den folgenden Verlauf genommen haben:

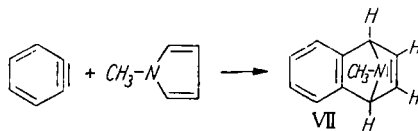


Die Ausbildung des energiearmen Naphthalin-Systems macht verständlich, daß die Abwandlung des *N*-Methyl-benzo-carbazolin-jodmethyllates V zum Anilin-Derivat IV unter milden Bedingungen vonstatten ging. Die IR-Spektren stehen mit der Formulierung der Abbaufolge VI → V → IV im Einklang⁸⁾.

Die aus diesen Überlegungen resultierende Struktur VI des Amins C₁₇H₁₅N, um die es hier geht, ließ sich nun auf unabhängigem Wege sicherstellen. Bei seiner Dehydrierung mit Schwefel gewann man mit 72-proz. Ausbeute das *N*-Methyl-1,2-benzo-carbazol vom Schmp. 169.5–170°. Das durch *N*-Methylierung des bereits bekannten 1,2-Benzo-carbazols⁹⁾ erhaltene Vergleichspräparat zeigte bei der Mischprobe mit dem Dehydrierungsprodukt keine Schmelzpunktsdepression.

Wie aus dem Kalottenmodell hervorgeht, müssen in VI die beiden H-Atome des Pyrazolinringes *cis*-ständig sein, da anderenfalls die Spannung im System zu groß wäre. Die vorhandene Asymmetrie läßt eine Zerlegung in optische Antipoden erwarten.

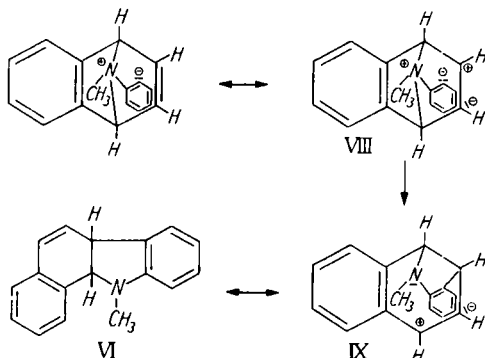
Nachdem die Struktur von VI aufgeklärt ist, erscheint auch die Bildungsweise des Amins gegeben. Das *N*-Methyl-pyrrol reagiert zunächst mit einer Molekel *Dehydrobenzol* unter 1,4-Addition, wobei sich das *N*-Methyl-1,4-dihydro-naphthalin-1,4-endamin (VII) bildet:



⁸⁾ Die IR-Spektren findet man in der Dissertat. von W. BEHNISCH (Tübingen, 1958, S. 96 bis 100).

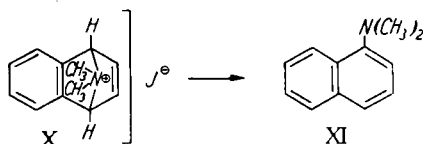
⁹⁾ A. WINTERSTEIN und Mitarbb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **230**, 158 [1934]; S. H. OAKESHOTT und S. G. P. PLANT, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1840.

Der nun stark basisch gewordene Stickstoff im Pyrazolinring greift eine weitere Molekel Dehydrobenzol in nucleophiler Reaktion an, wie das G. WITTIG und W. MERKLE¹⁰⁾ bei der Einwirkung von tertiären Aminen auf entstehendes Dehydrobenzol bereits nachgewiesen haben. Das intermediär auftretende *Ammoniumbetain* VIII ist instabil, da die vorhandene Onium-Struktur im Zusammenwirken mit der herrschenden Spannung die beiden CH-Brückenköpfe kationisch lockert und somit eine Sprengung des Pyrazolinringes erleichtert. Unter gleichzeitigem Ringschluß zu IX vollzieht sich dann der Ladungsausgleich zu einer konjugiert zum Benzolkern liegenden Doppelbindung, wobei VI resultiert¹¹⁾:



Um dieses Reaktionsschema zu stützen, war es wünschenswert, das primär entstehende DIELS-ALDER-Addukt VII zu fassen. Es wurde daher nach VII in dem bei der Aufarbeitung anfallenden Öl gefahndet, das nach Abtrennung des in 25-proz. Ausbeute erhältlichen Carbazolinderivates VI verblieb. Es ließ sich — wenn auch in geringer Menge (um 5%) — als *Jodmethylat* von den Begleitstoffen abtrennen.

Zum Strukturbeweis wurde das schon bei 106° sich zersetzende Ammoniumsalz C₁₂H₁₄NJ (X) dem HOFMANN-Abbau unterworfen, der wie bei V unter milderen Bedingungen vonstatten ging. Das aus der kochenden Lösung der quartären Base resultierende Öl erwies sich als *α-Dimethylamino-naphthalin* (XI), dessen bei 142.5 bis 143.5° schmelzendes Pikrat identisch mit dem eines Vergleichspräparates war¹²⁾:



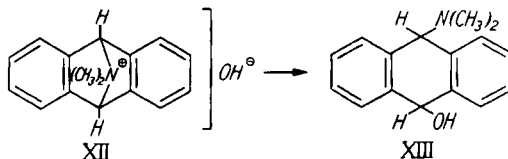
¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 109 [1943]. Zur Frage, ob sich die nucleophile Reaktion am Dehydrobenzol oder *o*-Lithium-fluorbenzol vollzieht, wird in einer weiteren Publikation Stellung genommen.

¹¹⁾ Vgl. dazu die Ylid-Umlagerung des metallierten *N*-Methyl-*N*-phenyl-isoindolinium-jodids unter Ringerweiterung zum *N*-Methyl-aza-dibenzocycloheptadien; G. WITTIG, G. CLOSS und F. MINDERMANN, Liebigs Ann. Chem. **594**, 94/95 [1955].

¹²⁾ Der beim HOFMANN-Abbau der quartären Base (X, OH statt J) zu beobachtende langsame Rückgang des *p*_H-Wertes von 9 auf 6–7 schließt andere Formulierungen des Jodmethylates X etwa im Sinne eines Hydrojodids von XI aus.

Die weitere Aufbereitung des Dehydrobenzol-Methylpyrrol-Ansatzes lieferte nach Abscheidung des Jodmethylates X in 4-proz. Ausbeute *Naphthalin*, das auch beim Erwärmen von X in Eisessig neben anderen Produkten entstand und dessen Herkunft noch ungeklärt ist.

Die Abwandlung von X \rightarrow XI ist — zum Unterschied der Reaktion V \rightarrow IV — nur methodisch als ein HOFMANN-Abbau zu bezeichnen, da hier eine Proton- β -Eliminierung ausgeschlossen ist. Im Hinblick darauf gewinnt die beim Jodmethylat XII (J statt OH)¹³⁾ unter den Bedingungen des HOFMANN-Abbaus zu den diastereomeren Verbindungen XIII führende Reaktion ein besonderes Interesse, zumal sie überraschenderweise als erster Ordnung erkannt wurde.



Darüber wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Dem FONDS DER CHEMIE dankt der eine von uns (W. B.) für die Gewährung eines Stipendiums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Umsetzung von Dehydrobenzol (bzw. *o*-Fluor-phenylmagnesiumbromid) mit *N*-Methylpyrrol

Zu 5.4 g (0.22 Grammatom) *Magnesium* in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man unter Stickstoff etwa $\frac{1}{6}$ einer Mischung aus 35 g (0.2 Mol) *o*-Fluor-brombenzol (Sdp.₁₄ 47–49°, n_D^{20} 1.5344) und 50 ccm absol. Tetrahydrofuran zufließen. Die GRIGNARD-Reaktion kam nach wenigen Minuten in Gang, worauf in einem Guß eine Lösung von 16.2 g (0.2 Mol) *N*-Methylpyrrol (Sdp.₇₁₃ 110–111°, n_D^{20} 1.4882) in 20 ccm Tetrahydrofuran unter Nachspülen mit demselben Solvens zugefügt wurde. Die unter Aufsieden einsetzende Umsetzung wurde durch Kühlen in Eiswasser gemäßigt. Unter Rühren ließ man nach Abklingen der lebhaften Reaktion zu der orangefarbenen Lösung innerhalb von 40 Min. die restliche *o*-Fluor-brombenzol/Tetrahydrofuran-Mischung zutropfen, wobei so gekühlt wurde, daß das Reaktionsgut nicht ins Sieden geriet. Im Laufe von etwa 2 Std. war die Umsetzung beendet.

Die entstandene dunkelbraune Lösung wurde mit 350 ccm gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung geschüttelt, die mit Tetrahydrofuran praktisch nicht mehr mischbar ist, und die wäbr. Phase noch zweimal mit Tetrahydrofuran behandelt. Die vereinigten Tetrahydrofuran-Extrakte ließ man unter Rühren in 400 ccm 0.1 *n* Ammoniak-Lösung einfließen und zentrifugierte das Ganze, wonach die wäbr. Phase zusammen mit einem braunen Öl (11.8 g) von einem krist. Bodenkörper dekantiert werden konnte. Dieser lieferte nach Waschen mit Äther 5.4 g *N*-Methyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazol (VI) vom Schmp. 156–157°. Durch Umkristallisieren aus Methanol und Hochvakuumsublimation erhielt man farblose Rhomben vom Schmp. 157–157.5°.

C₁₇H₁₅N (233.3) Ber. C 87.52 H 6.48 N 6.00

Gef. C 87.54 H 6.53 N 6.07 Mol.-Gew. 233 (nach RAST)

¹³⁾ G. WITTIG, W. STILZ und E. KNAUSS, *Angew. Chem.* **70**, 166 [1958].

Nach Abtrennen des oben erhaltenen braunen Öls (11.8 g) wurde die wäbr. Phase mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert. Das beim Verdampfen des Solvens verbleibende Öl erstarrte bei Zugabe von *Methyljodid* zum *N.N-Dimethyl-1.4-dihydro-naphthalin-1.4-endo-ammonium-jodid* (*X*), das sich nach Umkristallisation aus Methanol bei 102–104° zersetzte. Ausb. 2.0 g (6.4 % d. Th.).

Zur Analyse wurde das Jodmethylat in Methanol bei Raumtemperatur gelöst und bei –70° abgeschieden. Die gelblichen, silberglänzenden Kristalle zersetzten sich bei 105.7–106°.

$C_{12}H_{14}NJ$ (299.2) Ber. C 48.17 H 4.72 N 4.68 J 42.43

Gef. C 48.13 H 4.72 N 4.65 J 42.19

Das Öl (11.8 g) wurde unter Zusatz von 25 ccm 2*n* Ammoniak-Lösung mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat erhielt man nach Sättigen mit Natriumchlorid und Ausäthern 3.6 g eines gelblichen Öls, das bei 13 Torr rektifiziert wurde. Aus der bei 80–100° übergehenden Fraktion isolierte man 0.2 g *Naphthalin* (Mischprobe); aus dem zwischen 95 bis 150° übergehenden Öl schied sich bei Zugabe von *Methyljodid* weitere 0.3 g *X* ab. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation kristallisierten noch 0.5 g *VI* aus, womit sich die Gesamtausbeute auf 25 % d. Th. (bezogen auf *o*-Fluor-brombenzol) erhöht.

Eine Probe des in *Methyljodid* gelösten *VI* schied nach eintägigem Stehenlassen nahezu quantitativ sein *Jodmethylat* ab, das, aus Wasser oder wenig Methanol umkristallisiert, den Zers.-P. 138–139° zeigte.

$C_{18}H_{18}NJ$ (375.2) Ber. J 33.82 Gef. J 33.75

2. Zur Konstitutionsaufklärung des *N-Methyl-10.11-dihydro-1.2-benzo-carbazols* (*VI*)

N-Methyl-2.5-diphenyl-pyrrol: In Anlehnung an eine Vorschrift von J. BAUMANN¹⁴⁾ wurden 20 ccm wäßrige etwa 40-proz. *Methylamin*-Lösung mit 2.4 g *1.2-Dibenzoyl-äthan* vom Schmp. 143–144°¹⁵⁾ in 10 ccm Äthanol 1 Stde. auf 110–120° im geschlossenen Rohr erhitzt. Das entstandene *N-Methyl-2.5-diphenyl-pyrrol* vom Schmp. 200–201° (Ausb. 94.5 % d. Th.) schmolz nach Umkristallisation aus Benzol bei 200.5–201.5° und war mit dem von V. PRELOG und R. LUKEŠ⁴⁾ gewonnenen identisch.

N-Methyl-3.4.10.11-tetrahydro-1.2-benzo-carbazol: Nach Absättigung einer Spatelspitze Palladium-Tierkohle in 10 ccm Äthanol mit Wasserstoff fügte man 0.21 mMol *VI* hinzu und schüttelte etwa 20 Stdn., wobei 0.23 mMol *Wasserstoff* aufgenommen wurden. Das nach Filtration und beim Einengen der Lösung auf 2 ccm auskristallisierende *N-Methyl-tetrahydro-benzo-carbazol* schmolz bei 136–136.8°. Ausb. 80 % d. Th. Die durch Umkristallisation aus Äthanol und Sublimation gereinigte Verbindung vom Schmp. 136.7–137.2° wurde analysiert.

$C_{17}H_{17}N$ (235.3) Ber. C 86.77 H 7.28 N 5.95 Gef. C 86.87 H 7.15 N 5.91

Hofmannscher Abbau des N-Methyl-dihydro-benzocarbazol-jodmethylates: 4.2 g des *Jodmethylates* von *VI* in 100 ccm Wasser wurden mit 3 g Silberoxyd 2 Stdn. geschüttelt und die halogenfreie Lösung (p_H 8–9) 1 Stde. gekocht oder 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen (p_H 5–6). Hiernach ätherte man das entstandene *N.N-Dimethyl-2-β-naphthyl-anilin* (*IV*) aus, das nach Verjagen des Solvens und nach Anreiben mit Methanol erstarrte. Das bei 48–51° schmelzende Rohprodukt lieferte nach Destillation (Sdp._{0,01} 127–129°) und Umkristallisieren aus Methanol farblose Säulen vom Schmp. 56–56.5°. Ausb. 85 % d. Th.

$C_{18}H_{17}N$ (247.3) Ber. C 87.41 H 6.93 N 5.66 Gef. C 87.72 H 7.19 N 5.80

2-β-Naphthyl-anilin: 0.4 g des erhaltenen *IV* wurden in 5 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 126–127°) unter Zusatz von rotem Phosphor und Borsäure 5 Stdn. auf 180–200° erhitzt.

¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1488 [1887]. ¹⁵⁾ V. AUGER, Ann. Chimie [6] 22, 313 [1891].

Das resultierende *2-β-Naphthyl-anilin* schmolz nach Hochvakuumsublimation und Umkristallisation aus Petroläther bei 96.5–97.2°¹⁶⁾. Ausb. 89 % d. Th.

$C_{16}H_{13}N$ (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39 Gef. C 87.48 H 6.08 N 6.42

Synthese des N,N-Dimethyl-2-β-naphthyl-anilins (IV): Zu einer Lösung von 10 mMol *1,4-Dihydro-naphthalin-1,4-endoxyd (III)* vom Schmp. 53.5–55.5°⁷⁾ in 10 ccm absol. Äther ließ man unter Stickstoff 10 ccm einer 1.16 *n* *o*-Lithium-dimethylanilin-Lösung¹⁷⁾ (12 mMol) zufließen und nach 20 Stdn. im Laufe von 12 Stdn. noch weitere 3 ccm der lithium-organischen Lösung, wonach der GILMAN-Test positiv blieb. Nach Zersetzung der Reaktionsmischung mit Wasser und nach Verjagen des Solvens wurde der ölige Rückstand in 15 ccm Methanol aufgenommen und mit 5 ccm konz. Salzsäure 30 Min. gekocht. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzten Basen wurden ausgeäthert und fraktioniert destilliert, wobei *Dimethylanilin* vom Sdp.₁₂ 73–75° (6 mMol) und *N,N-Dimethyl-2-β-naphthyl-anilin (IV)* vom Sdp._{0,01} 127–129° (3.4 mMol) übergangen. Dieses schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 54.5–56° und zeigte mit der beim HOFMANNschen Abbau oben beschriebenen Base keine Schmelzpunktsdepression. Auch die *Pikrate* beider Substanzen schmolzen bei der Mischprobe ohne Depression.

N-Methyl-1,2-benzo-carbazol

a) Eine innige Mischung von 5 mMol *VI* und 5 mMol Schwefel wurde auf 180–200° – zuletzt im Vakuum – erhitzt, bis die lebhafteste Schwefelwasserstoff-Entwicklung beendet war. Das entstandene *N-Methyl-1,2-benzo-carbazol* schmolz nach Hochvakuumsublimation und Umkristallisation aus Aceton und danach aus Äthanol bei 169.5–170°. Ausb. 72 % d. Th.

$C_{17}H_{13}N$ (231.3) Ber. C 88.28 H 5.67 N 6.06 Gef. C 88.25 H 5.65 N 6.43

b) 6 mMol *1,2-Benzo-carbazol* vom Schmp. 223–226°¹⁸⁾ wurden in 40 ccm absol. Äther mit 6.8 mMol äther. *Methyl-lithium* umgesetzt. Zu der Lösung des gebildeten *N-Lithium-benzocarbazols* fügte man unter Rühren 10.5 mMol *Dimethylsulfat* und hielt die Mischung noch 10 Min. im Sieden. Das resultierende *N-Methyl-1,2-benzo-carbazol* schmolz nach Hochvakuumsublimation und Umkristallisation aus Äthanol bei 169–169.5° und zeigte mit dem oben gewonnenen Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

3. Zur Konstitutionsaufklärung des *N,N-Dimethyl-1,4-dihydro-naphthalin-1,4-endammonium-jodids (X)*

Hofmannscher Abbau: Eine Lösung von 3.3 mMol *X* vom Zers.-P. 100–103° in 60 ccm Methanol und 30 ccm Wasser wurde 30 Min. mit 3.3 mMol Silberoxyd geschüttelt (*p_H* 9). Nach Filtration engte man die Lösung bei geringem Unterdruck auf etwa die Hälfte ein und destillierte sie mit Wasserdampf, bis die verbleibende Lösung einen *p_H*-Wert von 6–7 hatte. Das mit Natriumchlorid gesättigte Destillat wurde ausgeäthert und nach Einengen des Extraktes auf 6 ccm das entstandene *N,N-Dimethyl-α-naphthylamin (XI)* mit äther. Pikrinsäure als *Pikrat* abgeschieden. Dieses schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 142.5–143.5° und ergab in der Mischprobe mit einem bei 143.5–144° schmelzenden Vergleichspräparat¹⁹⁾ keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 38 % d. Th.

Bei einem zweiten Ansatz wurde die wäßrige Lösung der quartären Base solange gekocht, bis sie neutral reagierte, dann ausgeäthert und der Extrakt mit äther. Pikrinsäure der fraktionierten *Pikrat*-Fällung unterworfen. Nach zunächst schmierigen *Pikraten* fiel das *Pikrat* von *XI* in 55-proz. Ausbeute aus.

¹⁶⁾ Schmp. 95° nach C. GRAEBE und F. HÖNIGSBERGER, Liebigs Ann. Chem. 311, 271 [1900]. ¹⁷⁾ G. WITTIG und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 594, 109 [1955].

¹⁸⁾ A. WINTERSTEIN und Mitarbb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230, 158 [1934].

¹⁹⁾ Vgl. D. H. HEY und E. R. B. JACKSON, J. chem. Soc. [London] 1936, 1786.