

fällt beim Verdünnen mit Wasser ein feinkristalliner, hellgelber Niederschlag aus; nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator 50 mg (91.5% d. Th.), Schmp. 221–220°.

Zur Reinigung werden 40 mg in 20 ccm warmem Benzol gelöst. Man filtriert durch eine Aluminiumoxyd-Säule und wäscht mit 30 ccm Benzol das gesamte Phenacin wieder heraus, während eine dunkle Verunreinigung zurückbleibt. Die Benzol-Lösung wird eingedampft. Ihr Rückstand wird in 400 ccm siedendem Petroläther (40°) aufgenommen und die filtrierte Lösung auf 150 ccm eingeeengt. Durch Tieftemperatur-Kristallisation werden zitronengelbe Nadeln gewonnen, die bei 221–222° schmelzen (Lit.-Angabe des Schmp. ebenso). Man trocknet bei 80/1 Torr.

$C_{20}H_{12}N_2$  (280.3) Ber. C 85.69 H 4.32 N 9.99 Gef. C 85.79 H 4.72 N 9.89

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist preußischblau gefärbt.

Chinolinchinon-(5.8) aus 8-Oxy-chinolin: 1.16 g 8-Oxy-chinolin (8 mMol) werden in 80 ccm Methanol gelöst. Die Lösung wird auf 5° abgekühlt und mit der ebenfalls kalten Lösung von 4.8 g Fremyschem Salz in 360 ccm Wasser + 80 ccm *m/6*  $KH_2PO_4$  versetzt. Die Farbe der Mischung ändert sich nur langsam; nach 2 Stdn. ist sie hellbraun, nach Stehenlassen über Nacht dunkelrot. Nach 20 Stdn. wird mit Chloroform extrahiert (3 × 250 ccm). Der mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterläßt beim Abdampfen einen dunkelbraunen Sirup, der von gelben Kristallen durchsetzt ist.

Man nimmt den Rückstand mit 100 ccm warmer, etwa 7*n* HCl auf. Die durch eine Fritte filtrierte Lösung läßt beim Erkalten gelbe Nadeln eines Hydrochlorids kristallisieren, die sich gegen 150° zinnberrot, bei etwa 220° dunkelbraun färben und sich gegen 230–235° vollständig zersetzen. Die Ausbeute beträgt 750 mg oder 38% d. Theorie.

150 mg werden aus 55 ccm 3*n* HCl von 80° umgelöst; 100 mg (Absaugen bei 0°). Das Umkristallisieren wird zur Analyse noch zweimal wiederholt. Verlust bei 100°/12 Torr/12 Stdn. 7.6%, bei 55°/1 Torr/24 Stdn. 6.2%; ber. für 1  $H_2O$  7.2%.

$C_9H_6O_2NCl \cdot HCl$  (232.1) Ber. C 46.58 H 3.04 Gef. C 47.08 H 3.22

Die bei 100° getrocknete Substanz ist orangegelb. Durch Umlösen aus 3*n* HCl von 80° geht sie wieder in das hellgelbe Hydrat über und zersetzt sich dann bei 230–235°. Sie wird lufttrocken analysiert.

$(C_9H_6O_2NCl \cdot HCl + H_2O)$  (250.1) Ber. C 43.22 H 3.63 N 5.60  $Cl_{\text{gesamt}}$  28.36  $Cl_{\text{ionogen}}$  14.18  
Gef. C 43.96 H 4.00 N 5.16  $Cl_{\text{gesamt}}$  28.21  $Cl_{\text{ionogen}}$  14.61

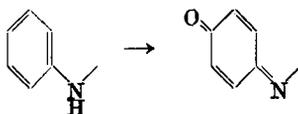
## 201. Hans-Joachim Teuber und Gerhard Staiger: Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, VI. Mitteil.\*): Oxyindole und Indolechinone aus Dihydroindolen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 30. Juni 1954)

Dihydroindole reagieren mit Kalium-nitrosodisulfonat unter Bildung von Indolen, 5-Oxy-indolen und meist blauviolett gefärbten Indolechinonen.

Am Beispiel des Calycanthins und Calycanthidins<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß sich Dihydroindole mit zwei Molekülen Kalium-nitrosodisulfonat in guter Ausbeute zu roten Chinonimininen umsetzen.

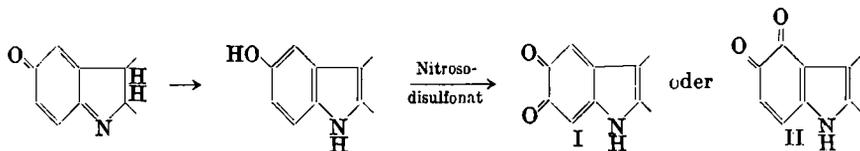


\*) V. Mitteil.: H.-J. Teuber u. N. Götz, Chem. Ber. 87, 1236 [1954], voranstehend.

1) Sir Robert Robinson u. H.-J. Teuber, Chem. and Ind. 1954, 783.

Diese Feststellung trifft auch für andere, sekundäre Amine geeigneter Struktur wie z.B. für Diphenylamin zu, das quantitativ in Chinonanil übergeht.

Es wurde nun gefunden, daß die Bildung eines stabilen Chinonimins insofern eine Ausnahme darstellt, als für gewöhnlich bei Dihydroindolen das primär gebildete Chinonimin nicht beständig ist, sondern sich in das entsprechende, farblose Oxyindol umlagert<sup>2)</sup>:



Außer der Reaktion  $-2\text{H} + \text{O}$  findet an Dihydroindolen meist gleichzeitig noch ein Entzug von zwei Wasserstoffen statt, ohne daß Sauerstoff eingeführt wird, wobei Indole entstehen.

Als drittes Reaktionsprodukt isoliert man blauviolett gefärbte, kristalline Indolchinone, die durch nachträgliche Reaktion der phenolischen Komponente mit Kalium-nitrosodisulfonat gebildet werden und in guter Ausbeute auch direkt aus den betreffenden Oxyindolen erhältlich sind. Es handelt sich um in Äther meist schwer, in Chloroform mäßig und in Aceton oder Methanol leichter lösliche Substanzen.

Theoretisch sind zwei isomere *o*-Chinon-Strukturen möglich, von denen wir der Formulierung als 4.5-Indolchinon (bzw. 5.6-Tetrahydro-carbazolchinon) (II) gegenwärtig den Vorzug geben; jedoch behalten wir uns die endgültige Stellungnahme noch vor.

Während definierte, rot gefärbte Chinone der Dihydroindol-Reihe bekannt sind (z.B. Adrenochrom, Hallachrom, Chinon des Brucins, Eserolins und Akuamins<sup>3)</sup>), sind kristallisierte Chinone, die sich vom vollaromatischen Indol (einschließlich des Carbazols und Tetrahydrocarbazols) ableiten, unseres Wissens bisher nicht gefaßt worden. In der Literatur ist nur von blauen „Pigmenten“ die Rede.

Blauviolette, kristalline Chinone der Indol-Reihe haben wir z.B. aus Hexahydrocarbazol, 2-Phenyl-dihydroindol, DihydrokatoI, 2.3-Dimethyl-dihydroindol und 7.8-Dimethyl-hexahydrocarbazol<sup>4)</sup> isoliert. Besser gewinnt man sie durch direkte Umsetzung der entsprechenden 5-Oxy-indole. 2-Oxy-carbazol liefert ebenfalls ein tiefgefärbtes, in festem Zustand fast schwarzes

<sup>2)</sup> Vergl. in diesem Zusammenhang R. I. T. Cromartie u. J. Harley-Mason, J. chem. Soc. [London] 1952, 2525; J. Harley-Mason, Chem. and Ind. 1952, 173.

<sup>3)</sup> Dieses Chinon läßt sich nach noch unveröffentlichten Versuchen des einen von uns (H.-J.T.) in kristalliner Form mit Hilfe von Nitrosodisulfonat gewinnen. Es beweist die Gegenwart eines phenolischen Hydroxyls im Akuamin; vergl. M. F. Millson, R. Robinson u. A. F. Thomas, Experientia [Basel] 9, 89 [1953].

<sup>4)</sup> Zum Unterschied vom 5.8- und 6.8-Dimethyl-hexahydrocarbazol, von denen das letztere kein Chinon bildet. Wir beschränken uns im Versuchsteil vorerst auf die Beschreibung der Reaktion des Hexahydrocarbazols. Eine genaue Beschreibung der Versuche an anderen Dihydroindolen wird später gegeben.

*o*-Chinon, das die Teilstruktur eines Indolehinons besitzt und mit *o*-Phenylendiamin ein bisher nicht bekanntes Indophenazin bildet. Aus 1-Oxy-carbazol erhält man in guter Ausbeute ein rotbraunes Chinon, für das die Struktur eines Carbazol-chinons-(1.4) angenommen wird.

Das aus Hexahydrocarbazol neben Tetrahydrocarbazol und dem dunklen Chinon als Hauptprodukt gewonnene 6-Oxy-tetrahydrocarbazol ist mit dem von K. H. Pausacker<sup>5)</sup> aufgefundenen, angeblichen 12-Oxy-tetrahydro-isocarbazol identisch, dessen Formulierung somit abzuändern ist. Wir stimmen hierin mit M. J. Tomlinson und Mitarbb.<sup>6)</sup> überein, die kürzlich auf anderem Wege zu demselben Schluß gelangt sind.

Das von C. S. Barnes, K. H. Pausacker und W. E. Badcock<sup>7)</sup> durch Umsetzung von „12-Oxy-tetrahydro-isocarbazol“ mit Methyljodid und Methylmagnesiumjodid erhaltene Produkt der Zusammensetzung  $C_{13}H_{15}ON$  vom Schmp. 206° dürfte mit dem von uns aus 11-Methyl-hexahydrocarbazol mittels Nitrosodisulfonats bereiteten 6-Oxy-11-methyl-tetrahydrocarbazolenin vom Schmp. 205–206° (Vak. Schmp. 208–209°) identisch sein.

Ist das  $\beta$ -C-Atom des Dihydroindols quartär, so erhält man bei der Oxydation an Stelle von Indol-Derivaten die entsprechenden Indolenine; die Chinone sind in diesem Fall rot gefärbt.

Dem Verband der chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für eine Beihilfe.

#### Beschreibung der Versuche

Chinonanil aus Diphenylamin: 676 mg (4 mMol) Diphenylamin (Schmp. 54°) werden in 130 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 2.8 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 20 ccm *m/6* Phosphatpuffer ( $p_H$  7) versetzt. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit tiefrot und wird nach 15 Min. in Eis gestellt. Man gibt dann 100 ccm Wasser hinzu und nach 30 Min. nochmals 200 ccm. Nach 1 Stde. werden die ausgefallenen, orangeroten Nadeln abgesaugt und mit Wasser gewaschen; Ausb. 550 mg Chinonanil vom Schmp. 102°. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Ausschütteln mit Chloroform noch weitere 160 mg dunkelrote Kristalle isolieren, die bei 95–99° schmelzen. Zur Analyse reinigt man den Stoff durch Lösen in 250 Tln. Petroläther (Sdp. 40°) und Chromatographieren an neutralem Aluminiumoxyd (Fa. Woelm). Zum Eluieren genügt Petroläther. Aus dem eingeeengten Eluat kristallisieren in der Kälte lange, rote Nadeln, die aus Petroläther umgelöst werden. Das reine Chinonanil schmilzt bei 103–103.5° (Lit.<sup>8)</sup>: Schmp. 97°, 100–101°. Die Schmelze darf sich nicht dunkel färben und muß beim Erkalten wieder kristallisieren; Ausb. 97% d. Theorie.

$C_{12}H_9ON$  (183.2) Ber. C 78.76 H 4.95 N 7.65 Gef. C 78.82 H 4.97 N 7.87

Carbazol-*o*-chinon aus 2-Oxy-carbazol: Die filtrierten Lösungen von 732 mg (4 mMol) Oxycarbazol (Schmp. 270°) in 80 ccm Aceton und von 3 g Kalium-nitrosodisulfonat in 140 ccm Wasser + 70 ccm *m/6*  $KH_2PO_4$  werden bei 20° vereinigt (Farbumschlag von Violett nach tief Dunkelrot). Nach Zugabe von 200 ccm Wasser wird der Ansatz in Eis gestellt, und nach 30 Min. wird das auskristallisierte Chinon abgesaugt. Man erhält 655 mg schwarzrote, kurze Nadeln, die nach Waschen mit wäbr. Aceton und Wasser

<sup>5)</sup> C. S. Barnes, K. H. Pausacker u. C. I. Schubert, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1381. <sup>6)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 2789; **1954**, 1414.

<sup>7)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 732.

<sup>8)</sup> E. v. Bandrowski, *Mh. Chem.* **9**, 134 [1888]; R. Willstätter u. Ch. W. Moore, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 2675 [1907]; H. Wieland u. K. Roth, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 229 [1920].

analysenrein sind. Sie lösen sich mäßig in Methylenchlorid und Chloroform, etwas leichter in Methanol, Aceton und Dioxan, schwer in Petroläther und Benzol. Schmp. 178°; Ausb. 83% d. Theorie.

$C_{12}H_9O_2N$  (197.2) Ber. C 73.09 H 3.58 N 7.10 Gef. C 73.25 H 3.83 N 6.96

Die Lösung in Aceton ist dunkelrot gefärbt und wird auf Wasserzusatz grüngelb dichromatisch. Die methanolische Lösung ist ebenfalls rot, jedoch stärker gelbgrünstichig (mißfarben).

Beim Aufbewahren im Exsiccator werden die glänzenden Nadeln häufig nach einigen Tagen matt und schwarzgrau; sie zersetzen sich dann meist erst oberhalb von 300° und lösen sich nur noch schwer in Methylenchlorid. In einem Fall war das Chinon nach 12 Monaten noch unverändert.

Phenazin: 500 mg Carbazol-chinon und 300 mg *o*-Phenylendiamin läßt man, in 120 ccm Dioxan gelöst, 4 Tage über etwas wasserfreiem Natriumsulfat stehen. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, und der zurückbleibende rotbraune Lack wird mit Methylenchlorid aufgenommen; von etwas ungelöstem, hellbraunem, amorphem Produkt wird abfiltriert. Durch Ausschütteln der dunkelroten Methylenchlorid-Lösung mit *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *n* NaOH und Wasser werden dunkle, harzige Nebenprodukte entfernt. Man reinigt durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd. Durch Eluieren mit Methylenchlorid erhält man zwei Fraktionen, eine orangefrote und eine tiefrote; die orangefrote Lösung enthält das Phenazin, das nach Abdampfen des Lösungsmittels nochmals aus Benzol chromatographiert wird. Aus dem gelbgefärbten Eluat kristallisieren nach Einengen 250 mg orangefarbene Nadeln vom Schmp. 273°. Auch hier gewann man beim Eluieren als 2. Fraktion eine tiefrote Lösung, die nicht näher untersucht wurde.

Das Phenazin wird aus 800 Tln. siedendem Methanol umgelöst. Es kristallisiert in zarten, langen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 275–276° und löst sich in konz. Schwefelsäure tiefblau; Ausb. 36% d. Theorie.

$C_{18}H_{11}N_3$  (269.3) Ber. C 80.28 H 4.12 N 15.61 Gef. C 80.17 H 4.25 N 15.78

Tetrahydro- und 6-Oxy-tetrahydrocarbazol aus Hexahydrocarbazol: 1.73 g (10 mmol) Hexahydrocarbazol (Schmp. 96–97°) werden in 200 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 250 ccm Wasser + 25 ccm *m*/6 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 175 ccm *m*/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> versetzt (Farbumschlag nach Dunkelrot und Abscheidung von etwas violettrottem Harz). Nach 15 Min. wird mehrmals mit Chloroform ausgezogen, das sich unter gleichzeitiger Aufhellung der wäBr. Schicht tief violett färbt. Die getrocknete Chloroform-Lösung hinterläßt beim Abdampfen i. Vak. ein dunkles Harz, das mit 50 ccm Äther aufgenommen wird. Dabei bleiben 160 mg rotvioletttes Chinon ungelöst, die bei etwa 260–280° unter Zers. schmelzen. Die äther. Lösung wird eingedampft. Der in 50 ccm Benzol gelöste Rückstand wird an Aluminiumoxyd chromatographiert. Tetrahydrocarbazol (340 mg = 20% d. Th.; Schmp. und Misch-Schmp. 116–118°) läßt sich leicht mit Benzol eluieren, während 6-Oxy-tetrahydrocarbazol (790 mg = 42% d. Th.; Schmp. und Misch-Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol 173–174°) durch ein Gemisch von Benzol + 2% Methanol ausgewaschen wird. Dieses zweite Eluat ist rot gefärbt und enthält in geringer Menge noch eine rote Substanz, die von dem violetten, an Aluminiumoxyd fest haftenden Chinon verschieden ist und bisher nicht identifiziert wurde.

$C_{12}H_{13}ON$  (187.2) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 77.11 H 7.07 N 7.41

Tetrahydrocarbazol-*o*-chinon aus Hexahydrocarbazol: Zur filtrierten Lösung von 1.73 g Hexahydrocarbazol in 250 ccm Aceton fügt man die filtrierte Lösung von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 50 ccm *m*/6 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 150 ccm *m*/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Nach 10 Min. werden nochmals 6 g Kalium-nitrosodisulfonat, gelöst in 300 ccm Wasser + 20 ccm *m*/6 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 70 ccm *m*/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, hinzugegeben. Beim Einstellen in Eis trübt sich die Lösung und scheidet allmählich violettrote, zarte, prismatische Nadeln ab. Man erhält 430 mg Tetrahydrocarbazol-*o*-chinon vom Schmp. 245°. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Ausziehen mit Chloroform und Aufnehmen des Abdampf-Rückstandes mit Äther 175 mg Chinon, die etwas dunkler als

jene 430 mg gefärbt sind. Diese werden im Rohzustand sowie nach Umkristallisieren aus Methanol + Wasser (Schmp. danach 247°) analysiert. Gesamtausb. 26% d. Theorie.

$C_{12}H_{11}O_2N$  (201.2) Ber. C 71.62 H 5.51 N 6.96  
Gef. C 71.44, 71.72 H 5.82, 5.95 N 6.85, 6.87

Das Chinon löst sich in Aceton mit violetter Farbe, die bei Zugabe von Wasser in Kornblumenblau umschlägt; Essigester löst weinrot.

Tetrahydrocarbazol-*o*-chinon aus 6-Oxy-tetrahydrocarbazol: Die Lösung von 187 mg 6-Oxy-tetrahydrocarbazol in 20 ccm Aceton wird mit der Lösung von 700 mg Kalium-nitrosodisulfonat in 20 ccm Wasser + 20 ccm *m/6* Phosphatpuffer ( $p_H$  7) versetzt. Das Gemisch färbt sich zunächst tief rot, dann gelbbraun bis rotbraun, und nach kurzer Zeit kristallisieren prismatische Nadeln. Nun wird in Eis gestellt und nach 1 Stde. abgesaugt: 115 mg (57% d. Th.) violette, glänzende Prismen vom Schmp. 248°.

Carbazol-chinon-(1.4) aus 1-Oxy-carbazol: 183 mg 1-Oxy-carbazol löst man in 20 ccm Aceton und fügt die Lösung von 700 mg Kalium-nitrosodisulfonat in 30 ccm Wasser + 20 ccm *m/6*  $KH_2PO_4$  hinzu. Nach wenigen Min. kristallisieren braune Nadeln, die kalt abgesaugt werden. Ausb. 150 mg (76% d. Th.) vom Schmp. gegen 220°.

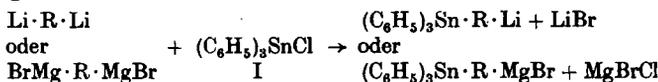
## 202. Hans Zimmer\*) und H.-G. Moslé: Notiz über die Reaktion zwischen Triphenylzinnchlorid und Di-lithium- bzw. Di-Grignard-Verbindungen

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 3. Juli 1954)

Die Reaktion zwischen Triphenylzinnchlorid und Di-lithium- bzw. Di-Grignard-Verbindungen führt auch bei einem Überschuß der letzteren zu zinnorganischen Verbindungen der Struktur  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot Sn(C_6H_5)_3$ . Zinnorganische Verbindungen des Typus  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot Li$  bzw.  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot MgBr$ , die mit Kohlendioxyd zu den Carbonsäuren,  $(C_6H_5)_3Sn \cdot R \cdot CO_2H$ , reagieren sollten, bilden sich dagegen nicht.

Bei unseren Untersuchungen<sup>1)</sup>, die die Einführung von funktionellen Gruppen in zinn- oder bleiorganische Verbindungen zum Ziele haben, wurden Di-Grignard- und Di-lithium-Verbindungen mit Triphenylzinnchlorid(I) im Mol.-Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht. Es wurde erhofft, daß hierbei hauptsächlich folgende Reaktion stattfindet:



Die nach dieser Gleichung entstehende zinnorganische Mono-Grignard- bzw. Mono-lithium-Verbindung sollte dann durch Umsetzung mit Kohlendioxyd und schonende Hydrolyse in zinnorganische Carbonsäuren übergeführt werden.

\*) Anschrift des Verfassers: University of Cincinnati, Department of Chemistry, Cincinnati 21, Ohio.

<sup>1)</sup> H. Zimmer, Angew. Chem. 65, 347 [1953]; H. Zimmer u. K. Lübke, Chem. Ber. 85, 1119 [1952]; H. Zimmer u. H.-W. Sparmann, Chem. Ber. 87, 645 [1954].