

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 10

S. 2385—2678

HANS-JOACHIM TEUBER und GERHARD STAIGER

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XXIII¹⁾Tetrahydrocarbazole und Tetrahydrocarbazolchinone, III²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 17. Februar 1959)

Durch abgeänderte Bischler-Synthese werden aus 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) und primären aromatischen Aminen Alkoxy- und Hydroxy-tetrahydrocarbazole dargestellt. 4-Amino-2-methoxy-toluol ergibt 7-, nicht 5-Methoxy-6-methyl-tetrahydrocarbazol (Xa, nicht XIa). In einzelnen Fällen (z. B. bei 5-ständiger Methylgruppe; vgl. XVIII) gelingt der Ringschluß zum Tetrahydrocarbazol nur mit 2-Chlor-, nicht mit 2-Hydroxy-cyclohexanon. — Bei der Ätherspaltung von 8-Äthoxy-5-methyl-tetrahydrocarbazol (XVIII b) mit Aluminiumchlorid in Benzol wird das Tetrahydrocarbazolgerüst zusätzlich phenyliert. — 7- und 8-Hydroxy-tetrahydrocarbazole werden von Kalium-nitrosodisulfonat zu Chinonen oxydiert. Als Vertreter eines neuen Indol-*o*-chinontyps wird das rote 5-Methyl-tetrahydrocarbazol-chinon-(7.8) (XXIII) gewonnen. Auf die Spektren der untersuchten Stoffe wird eingegangen.

Die von uns erstmals in kristalliner Form isolierten Chinone des vollaromatischen Indolsystems³⁾ enthalten Sauerstoffatome in 4.5- (*o*-chinoid) oder 4.7-Stellung (*p*-chinoid), wie Beispiele der Indol- und Tetrahydrocarbazolreihe (I, IV) zeigen⁴⁾.

Es war unser Ziel festzustellen, ob sich die Chinone des Indolsystems typenmäßig ähnlich wie in der Naphthalinreihe mit je einem einzigen *o*- und *p*-chinoiden Vertreter erschöpfen oder ob noch weitere chinoiden Strukturen (II, III, V, VI) möglich sind. Wir haben zu diesem Zweck neue Hydroxy-tetrahydrocarbazole dargestellt und diese mit Kalium-nitrosodisulfonat umgesetzt. Unser Augenmerk galt dabei insbesondere den

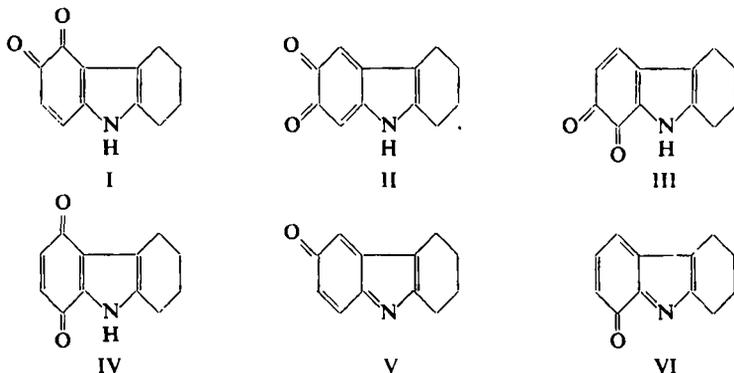
¹⁾ XXII. Mitteil.: H.-J. TEUBER und H. LINDNER, Chem. Ber. 92, 932 [1959].

²⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. 89, 489 [1956]; II. Mitteil.: H.-J. TEUBER, Angew. Chem. 68, 420 [1956].

³⁾ Solche des *Dihydro*-indols, wie z. B. Adrenochrom, Brucinchinon, Rubreserin usw., sind schon länger bekannt.

⁴⁾ VI. Mitteil.: H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. 87, 1251 [1954]; XI. Mitteil.: H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. 89, 489 [1956]; XVI. Mitteil.: H. J. TEUBER und G. THALER, Chem. Ber. 91, 2253 [1958]; vgl. auch H.-J. TEUBER, Angew. Chem. 68, 420 [1956].

Chinonen des Typus III; denn beim nicht hydrierten Carbazol ist ein entsprechendes Chinon (Carbazol-chinon-(1.2)) bereits isoliert worden⁵⁾.



TETRAHYDROCARBAZOLE DURCH ABGEÄNDERTE BISCHLER-SYNTHESE

Während die Kondensation primärer aromatischer Amine mit Benzoin zu 2.3-Di-phenyl-indolen seit langem zu den bewährten Verfahren der Indolchemie gehört⁶⁾, ist erst kürzlich beobachtet worden, daß auch andere Hydroxyketone wie 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) (Adipoin) entsprechend reagieren, wobei Tetrahydrocarbazole entstehen⁷⁾. Wir haben nach dieser Methode mit geeignet substituierten aromatischen Aminen Alkoxyderivate des Tetrahydrocarbazols dargestellt und diese durch Ätherspaltung in die zugehörigen Hydroxyverbindungen übergeführt. Das besagte Verfahren haben wir der Borsche-Synthese⁸⁾ von Tetrahydrocarbazolen vorgezogen, da die Darstellung genügend mannigfach substituierter Phenylhydrazine auf gewisse Schwierigkeiten stößt.

Während die Bischler-Synthese in ihrer ursprünglichen Form 2 Moll. Amin pro Mol. Halogen- oder Hydroxyketon erfordert, kann man — vorteilhaft bei kostbaren Aminen — auch mit einer äquimolaren Menge Amin auskommen⁹⁾, sofern man geeignete Bedingungen einhält.

Bisher wurden die Komponenten gewöhnlich unter Zusatz von etwas Salzsäure auf über 100° erhitzt¹⁰⁾. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß man zu höheren Ausbeuten

5) VI. Mitteil.: H.-J. TEUBER und G. STAIGER⁴⁾.

6) A. BISCHLER und P. FIREMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1336 [1893]; R. MÖHLAU, ebenda 14, 171 [1881]; 15, 2480 [1882]; F. R. JAPP und A. N. MELDRUM, J. chem. Soc. [London] 75, 1043 [1899]; F. BROWN und F. G. MANN, ebenda 1948, 847, 858; N. A. JONES und M. L. TOMLINSON, ebenda 1953, 4114; M. W. G. COLDHAM, J. W. LEWIS und S. G. P. PLANT, ebenda 1954, 4528; vgl. auch P. L. JULIAN, E. W. MEYER und H. C. PRINTY, Heterocyclic Compounds (R. C. ELDERFIELD) Bd. III, S. 1, John Wiley & Sons, Inc. New York 1952.

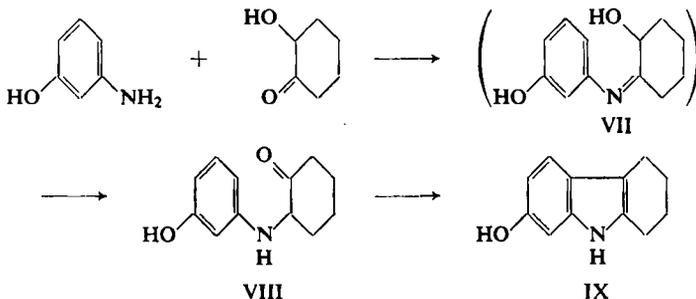
7) N. A. JONES und M. L. TOMLINSON, J. chem. Soc. [London] 1953, 4114; P. H. CARTER, A. R. KATRITZKY und S. G. P. PLANT, ebenda 1955, 337; J. A. CUMMINS und M. L. TOMLINSON, ebenda 1955, 3475.

8) W. BORSCHKE, Liebigs Ann. Chem. 359, 49 [1908].

9) R. MÖHLAU, Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 171 [1881]; 15, 2480 [1882]; 18, 163 [1885]; A. F. CROWTHER, F. G. MANN und D. PURDUE, J. chem. Soc. [London] 1943, 58; M. L. TOMLINSON und Mitarbeiter⁶⁾; A. BLACKHALL und R. H. THOMSON (J. chem. Soc. [London] 1954, 3916) arbeiten neuerdings noch mit einem Aminüberschuß.

10) N. A. JONES und M. L. TOMLINSON⁷⁾; J. A. CUMMINS und M. L. TOMLINSON⁷⁾.

gelangt, wenn man das Amin und Hydroxyketon zunächst ohne Katalysator verschmilzt und erst nach einer gewissen Zeit, z. B. nach $1/2$ Stde., der Schmelze etwas konz. Salzsäure zufügt¹¹⁾. 7-Hydroxy-tetrahydrocarbazol (IX) entsteht so aus *m*-Aminophenol und 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) in 78-proz. Ausbeute statt wie bisher nur zu 55%¹²⁾.



Obwohl die Bildung von Schiffischen Basen (VII) im allgemeinen durch die Gegenwart von etwas Aminhydrochlorid beschleunigt wird, erzielt man im vorliegenden Fall bereits ohne Katalysator eine ausgiebige Reaktion, wie die lebhaft entwickelte Wasserentwicklung in der Schmelze zeigt. Erst für den Ringschluß, der über die Stufe des Amino-ketons VIII (Infrarotspektrum¹¹⁾) unter Abspaltung eines zweiten Mol. Wasser verläuft, ist der Säurezusatz erforderlich, der, falls er vorzeitig vorgenommen wird, möglicherweise den Übergang von VII in VIII hemmt.

7- UND 8-HYDROXY-TETRAHYDRO-CARBAZOLE SOWIE TETRAHYDRO-CARBAZOLCHINONE-(7.8)

Zur Darstellung eines Tetrahydrocarbazol-chinons-(7.8) (III) liegt es nahe, auf 7- oder 8-Hydroxy-tetrahydrocarbazole, deren 6- bzw. 5-Stellung blockiert ist, Kaliumnitrosodisulfonat einwirken zu lassen. Jene Hydroxyverbindungen besitzen nur eine freie *o*-Stellung zum phenolischen Hydroxyl und sollten daher in Chinone vom Typ III übergehen.

Wir haben zunächst authentisches, unsubstituiertes 7-Hydroxy-tetrahydrocarbazol (IX)¹⁰⁾ mit dem Fremyschen Radikal umgesetzt, ohne jedoch aus dem roten Chloroformauszug ein definiertes Chinon zu isolieren. Dieser Befund könnte u. U. darauf zurückzuführen sein, daß die 6-Stellung in IX unbesetzt ist und ein Gemisch der hypothetischen Chinone des Typus II und III entsteht.

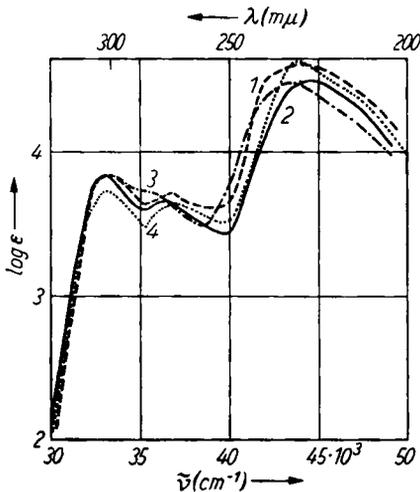
Um die 6-Stellung des Hydroxy-tetrahydrocarbazols zu blockieren, wurde 4-Amino-2-methoxy-toluol (XIII) an Stelle von *m*-Aminophenol mit 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) kondensiert und zu 79% ein Tetrahydrocarbazol gewonnen, das Struktur Xa, nicht XIa besitzt. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Strukturen läßt sich auf Grund

¹¹⁾ Entsprechende Beobachtungen von P. H. CARTER, A. R. KATRITZKY und S. G. P. PLANT, J. chem. Soc. [London] 1955, 337, waren uns z. Zt. der Durchführung unserer Versuche (vgl. l. c.²⁾) noch nicht bekannt.

Russische Autoren erhalten bei der Kondensation von 2-Hydroxy-cyclohexanon mit Aminen keinen Ringschluß, wenn von Anfang an Salzsäure zugegen ist, obwohl sie 2-Arylamino-cyclohexanone isolieren: N. K. KOTSCHETKOW und Mitarbb., J. allg. Chem. (russ.) 27, 253 [1957]; zit. nach C. A. 51, 12883 [1957].

¹²⁾ N. A. JONES und M. L. TOMLINSON⁷⁾.

des Absorptionsspektrums (Abbild. 1) treffen, das eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Spektrum des 7-Hydroxy- und 7-Methoxy-tetrahydrocarbazols^{10,13)}, dagegen erhebliche Unterschiede gegenüber dem Spektrum des 5-Methoxy-tetrahydrocarbazols¹³⁾ aufweist.

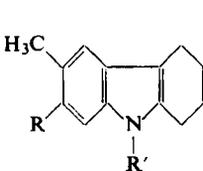


Abbild. 1. Absorptionsspektren *)
(in Methanol) von

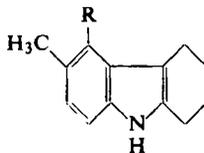
- 7-Methoxy-6-methyl-tetrahydrocarbazol (Xa) — — — (1),
7-Hydroxy-6-methyl-tetrahydrocarbazol (Xb) ——— (2),
7-Methoxy-6,9-dimethyl-tetrahydrocarbazol (Xc) - · - · - (3),
7-Hydroxy-tetrahydrocarbazol (IX) · · · · · (4)

*) aufgenommen von Hrn. U. HOCHMUTH

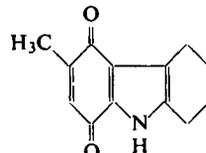
Nach der Ätherspaltung, die nur mit Aluminiumchlorid, nicht aber mit konz. Bromwasserstoffsäure gelingt, wurde Xb oxydiert, jedoch konnte aus dem roten Reaktionsprodukt ähnlich wie im Falle von IX bisher kein definiertes Chinon isoliert werden.



- Xa: R = OCH₃, R' = H
Xb: R = OH, R' = H
Xc: R = OCH₃, R' = CH₃
Xd: R = OH, R' = CH₃



- Xla: R = OCH₃
Xlb: R = OH



XII

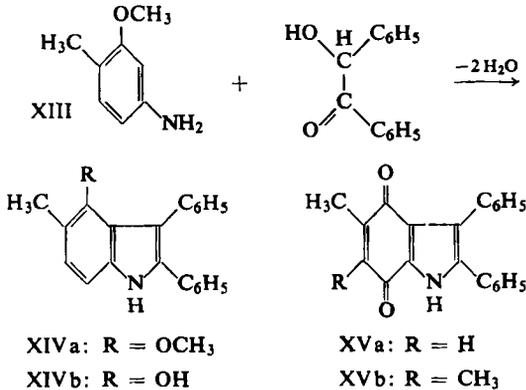
Um eine etwaige Beteiligung der NH-Gruppe bei der Oxydation auszuschließen (Dehydrierung zu einem Chinonimin bzw. Iminoketon), wurde das Stickstoffatom in Xa methyliert, was mit Dimethylsulfat glatt gelingt. Das isolierte Produkt (Xc) wurde mit Aluminiumchlorid in das entsprechende Phenol Xd übergeführt, das jedoch ebensowenig wie die *N*-Desmethylverbindung Xb ein kristallines Chinon lieferte.

Man kann in diesen vorerst negativen Versuchen zur Darstellung eines Tetrahydrocarbazol-chinons-(7.8) (III) aus einem 7-Hydroxy-tetrahydrocarbazol — Versuchen, die unter abgeänderten Bedingungen wiederholt werden sollen — eine Bestätigung der Annahme sehen, daß sich die Sauerstoff-Funktion in jenen 6-Methyl-deri-

¹³⁾ J. R. CHALMERS, H. T. OPENSHAW und G. F. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1957, 1115, dort Abbild. 1.

vaten tatsächlich in 7- und nicht in 5-Stellung befindet; denn ein im letztgenannten Fall gebildetes *p*-Chinon, das mit dem von uns früher²⁾ schon anderweitig dargestellten Chinon XII hätte identisch sein müssen, sollte sich nach unserer bisherigen Erfahrung der Isolierung nicht entziehen.

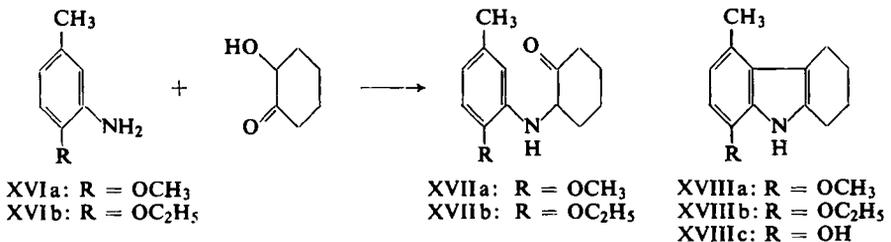
Dies zeigen u. a. entsprechende Versuche in der 2.3-Diphenyl-indolreihe. Das aus dem Amin XIII und Benzoin gebildete Methoxyindol XIVa wird nach der Ätherspaltung zum *p*-Chinon XVa oxydiert.



Dessen Konstitution ergibt sich aus dem Absorptionsspektrum, das mit seinen Banden bei 236, 282 und 430 μ (in Methanol) dem Spektrum des Chinons XVb¹⁴⁾ sowie demjenigen des im Benzolkern unsubstituierten 2.3-Diphenyl-indol-chinons-(4.7)¹⁵⁾ entspricht. Ferner folgt die Konstitution aus der Identität mit dem aus 5-Methyl-2.3-diphenyl-dihydro-indol und Nitrosodisulfonat gewonnenen Chinon XVa¹⁴⁾.

Entgegen der Erwartung nimmt die Bischler-Synthese mit Benzoin somit einen anderen Verlauf als diejenige mit Adipoin.

Nachdem uns 7-Hydroxy-tetrahydrocarbazole (IX, X) kein definiertes Chinon, insbesondere kein 7.8-*o*-Chinon (III) geliefert hatten, wurde versucht, aus einem 8-Hydroxy-tetrahydrocarbazol mit blockierter 5-Stellung ein solches zu gewinnen. Bei der Kondensation von 3-Amino-4-methoxy- (oder -äthoxy)-toluol (XVI a oder b) mit 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) bleibt der Ringschluß jedoch aus. Auch unter abgewandelten Bedingungen werden nur die säurelöslichen Anilinketone XVII a und b erhalten,



¹⁴⁾ K. SCHNEE, unveröffentlicht.

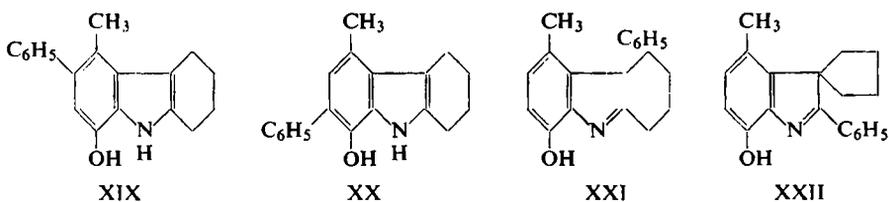
¹⁵⁾ H.-J. TEUBER und K. SCHNEE, Chem. Ber. 91, 2089 [1958].

deren Struktur als sekundäre aromatische Amine u. a. dem UV-Spektrum zu entnehmen ist.

Aus 2-Methoxy-5-methyl-phenylhydrazinsulfonat und Cyclohexanon¹⁶⁾ läßt sich ebenfalls kein Tetrahydrocarbazol XVIII gewinnen, jedoch gelingt dies bei der Kondensation von 3-Amino-4-äthoxy-toluol (XVIb) mit 2-Chlor-cyclohexanon-(1). Hier wird zu etwa 25% eine Verbindung C₁₅H₁₉NO isoliert, die als XVIIIb angesprochen werden darf. Ihr UV-Spektrum stimmt mit demjenigen des 8-Methoxy-tetrahydrocarbazols¹³⁾ annähernd überein.

Gewisse Erscheinungen, wie der unscharfe Schmelzpunkt, die Kristallform und besonders der Umstand, daß bei der Entmethylierung mit Aluminiumchlorid in Benzol nicht die erwartete Hydroxyverbindung XVIIIc anfällt, könnten trotz stimmender Analysen zunächst Zweifel an der Einheitlichkeit von XVIIIb aufkommen lassen¹⁷⁾. Das nach zwölfstündiger Aluminiumchloridbehandlung von XVIIIb isolierte Hauptprodukt besitzt die von XVIIIc abweichende Zusammensetzung C₁₉H₁₉NO (K. SCHNEE). Diese erklärt sich jedoch durch die Annahme, daß XVIIIc nach dem Schema $-2H + C_6H_6$ phenyliert wird. Wir haben es hier mit einer Folgereaktion unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids zu tun, wie sie an anderen Hydroxy-(Alkoxy-)indolen und -tetrahydrocarbazolen bisher nicht beobachtet wurde, dem Prinzip nach aber bekannt ist¹⁸⁾. Auch beim nicht methylierten 8-Äthoxy-tetrahydrocarbazol treten gewisse Schwierigkeiten bei der Ätherspaltung mit Aluminiumchlorid oder Bromwasserstoffsäure auf (G. THALER).

Auf Grund des UV-Spektrums, das in Dioxan Maxima bei 223 und 244m μ sowie eine Schulter bei 288m μ zeigt und damit dem Spektrum sowohl des *m*- oder *o*-Hydroxy-biphenyls¹⁹⁾ als auch (mit der Inflexion) demjenigen des Tetrahydrocarbazols



ähnelt, dürften der Verbindung C₁₉H₁₉NO, die autoxydabel ist, die Strukturformeln XIX oder XX zukommen. Die Konstitutionen XXI und XXII scheiden aus, da

¹⁶⁾ Dieses Verfahren hat sich entsprechend bei der Darstellung von 6-Äthoxy-tetrahydrocarbazol bewährt. Vgl. H.-J. TEUBER, G. STAIGER und G. THALER, XXIV. Mitteil., Chem. Ber. i. Druck.

¹⁷⁾ Vielleicht liegt ein Gemisch zweier Isomeren oder verschiedener Modifikationen vor. Eine Isomerie hätte die Wanderung eines Substituenten zur Voraussetzung, und zwar im Hinblick auf das UV-Spektrum eine solche der Methylgruppe. Vgl. in diesem Zusammenhang Methylwanderungen bei der Fischerschen Indolsynthese: R. B. CARLIN, W. O. HENLEY JR. und D. P. CARLSON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5712 [1957]; R. B. CARLIN und M. S. MOORES, ebenda **81**, 1259 [1959].

¹⁸⁾ G. und P. KRÄNZLEIN, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl. S. 156, Verlag Chemie, Berlin 1939.

¹⁹⁾ R. A. FRIEDEL, M. ORCHIN und L. REGGEL, J. Amer. chem. Soc. **70**, 199 [1948], dort Abbild. 7 (*o*-Hydroxy-biphenyl); V. PRELOG, O. METZLER und O. JEGER, Helv. chim. Acta **30**, 675 [1947] (*m*-Hydroxy-biphenyl); A. LÜTTRINGHAUS und D. AMBROS, Chem. Ber. **89**, 463 [1956].

Hydroxyindolenine, besonders in 2-Stellung phenylierte, bei längeren Wellen absorbieren (~ 280 bzw. ~ 330 statt $244\text{m}\mu$).

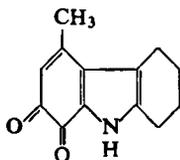
Die unter Dehydrierung verlaufende Kondensation mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wird in der Indol- und Tetrahydrocarbazolreihe möglicherweise dadurch begünstigt, daß sich das Indolsystem zugleich als Wasserstoffacceptor betätigen kann. Obwohl wir aus XVIII b kein Hexahydrocarbazol isoliert haben, schließt die Mannigfaltigkeit der nach der Ätherspaltung durch Oxydation mit Nitrosodisulfonat erhaltenen chinoiden Produkte nicht aus, daß ein Hexahydrocarbazol neben XIX (XX) entsteht.

Auch unabhängig von der Phenylierung könnte bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tetrahydrocarbazole mit Dehydrierungs- und Disproportionierungsreaktionen zu rechnen sein, die u. U. auch zu Derivaten des vollaromatischen Carbazols führen.

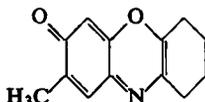
Die Frage, weshalb nur das Tetrahydrocarbazol XVIII b (XVIII c) phenyliert wird, nicht aber, wie es scheint, die Isomeren mit Sauerstoff-Funktionen in 7- bzw. 5-Stellung, ist noch offen.

Zur Oxydation mit Nitrosodisulfonat wurden die nach der Ätherspaltung aus XVIII b gebildeten Stoffe gemeinsam eingesetzt, nachdem ihre Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert worden war, wobei das Phenylderivat XIX (XX) anscheinend stärker zurückgehalten wird als die nicht phenylierten Anteile. Diese wurden mit Aceton eluiert und sogleich mit dem Fremyschen Radikal umgesetzt. Dabei kristallisierten unmittelbar aus der Oxydationslösung orangegelbe bis gelbbraune Prismen (*o*-Chinonimin analog XXXI?) und außerdem dunkelrote sechseckige Tafeln, später noch fast schwarze Nadeln. Die Tafeln konnten durch Umkristallisieren rein erhalten werden. Ihre Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ entspricht der des gesuchten 5-Methyltetrahydrocarbazol-chinons-(7.8) (XXIII). Gelegentlich wurden statt der Tafeln lanzettförmige Kristalle isoliert, offenbar eine andere Modifikation, mit zwar gleichem UV-, jedoch (im γ -Schwingungsbereich) etwas abweichendem IR-Spektrum (Abbild. 4, a und b).

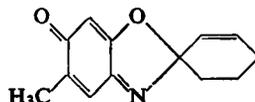
Die Bildung von XXIII läßt den Schluß zu, daß die Ätherspaltung von XVIII b mit Aluminiumchlorid den erwarteten Verlauf nimmt und daß die Phenylierung zu XIX (XX) nur eine Folge- oder Konkurrenzreaktion ist, die keine durchgreifende strukturelle Änderung des Tetrahydrocarbazolsystems zur Voraussetzung hat. Unter abgeänderten Bedingungen (verkürzte Reaktionsdauer oder Ligroin als Lösungsmittel) läßt sich die Benzolanlagerung wahrscheinlich vermeiden.



XXIII



XXIV

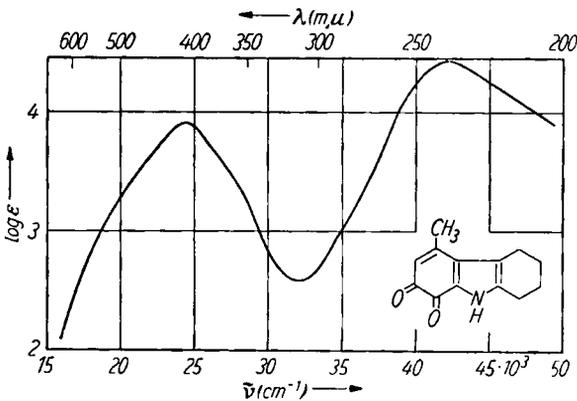


XXV

Obwohl die Konstitution XXIII für das isolierte Chinon, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, noch der Bestätigung bedarf (z. B. durch Phenazinbildung), lassen sich die isomeren Strukturformeln XXIV und XXV²⁰⁾ bereits auf Grund des UV-Spektrums (Abbild. 2) ausschließen, das kein *p*-Chinonimin-Spektrum ist; denn es fehlt jegliche Absorption im Bereich von $270\text{--}310\text{m}\mu$. XXV sollte außerdem gelb statt rot sein.

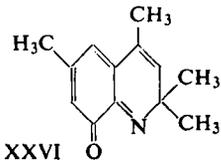
²⁰⁾ Vgl. J. A. CUMMINS und M. L. TOMLINSON⁷⁾.

Das Spektrum des Chinons XXIII unterscheidet sich mit seinen Banden bei 236 und 411 $m\mu$ auch vom Spektrum der Indolchinone I und IV²¹⁾, so daß bereits dem Typ nach eine andere Struktur vorliegt.

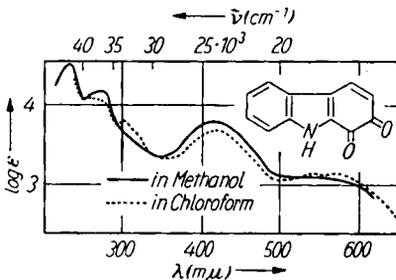


Abbild. 2.
Absorptionsspektrum
(in Methanol) von
5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-
carbazol-chinon-(7.8)
(XXIII)

Die Spektren der „violetten“ Chinone des Typus I²¹⁾ besitzen eine zusätzliche, verhältnismäßig intensive Bande (mit „positiver“ Solvatochromie) zwischen 550 und 600 $m\mu$, die im Spektrum von XXIII fehlt. Polare, mesomere Grenzformen (nach Art vinyloger Säureamide), die bei Verbindungen vom Typ I stärkeres Gewicht besitzen und durch die andersartigen Symmetrieverhältnisse begünstigt sind, spielen bei Chinonen vom Typ III offenbar keine solche Rolle. XXIII dürfte hingegen über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verfügen, die bei den stark assoziierten Chinonen vom Typ I fehlen. Damit sind auch gewisse Schwierigkeiten (anscheinend anderer Art als bei Chinonen vom Typ I; vgl. die XXIV. Mitteil.¹⁶⁾) in Übereinstimmung, die bei der Reaktion von XXIII mit *o*-Phenylen-diamin beobachtet werden und die Isolierung des XXIII entsprechenden Phenazins vereitelt haben.



Eine gewisse Analogie ergibt sich bei einem Vergleich mit dem Spektrum des roten *o*-Chinonimins (Tetramethylchinolons) XXVI²²⁾, das ähnlich wie XXIII bei 243 und 252 (Doppelmaximum) sowie bei 455 $m\mu$ absorbiert. Vor allem aber läßt das Spektrum des Carbazol-chinons-(1.2)⁵⁾



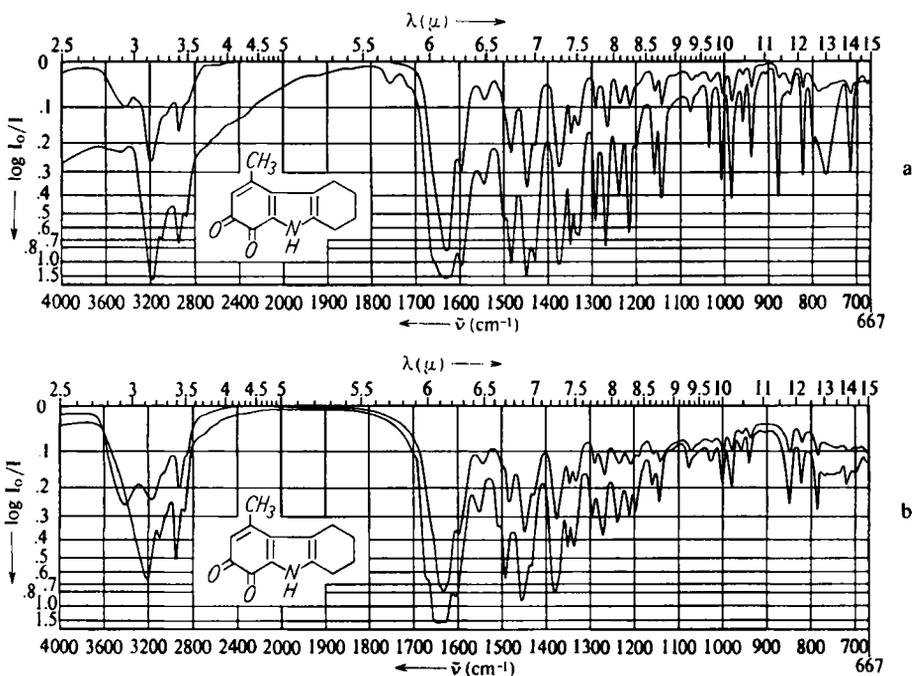
Abbild. 3.
Absorptionsspektrum von
Carbazol-chinon-(1.2)⁵⁾
In Methanol: λ_{\max} ($\log \epsilon$) 235 (4.53),
273 (4.19), 425 (3.79) $m\mu$.
In Chloroform: λ_{\max} ($\log \epsilon$) 260
(3.99), 300 (3.70), 420 (3.58),
560 (3.03) $m\mu$.

²¹⁾ H.-J. TEUBER und G. STAIGER, XI. Mitteil.⁴⁾; H.-J. TEUBER und G. THALER, XVI. Mitteil.⁴⁾. Die Bildung eines *p*-Chinons vom Typ IV hätte die Abwanderung der Methylgruppe aus der 5-Stellung zur Voraussetzung.

²²⁾ O. GLOS AUER, unveröffentlicht.

(Abbild. 3) mit seinen Banden bei 235, 273 und 425 $\mu\mu$ eine deutliche Verwandtschaft erkennen.

Die Formeln XXIV und XXV statt XXIII würden voraussetzen, daß der Pyrrolring des Tetrahydrocarbazolsystems unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid geöffnet wird; denn im Produkt der Bischler-Synthese, $C_{15}H_{19}NO$ (XVIII b), ist der Äthoxyrest noch vorhanden, so daß hier, wie auch das UV-Spektrum schließen läßt, noch kein cyclischer Äther vorliegt. An eine Struktur nach Art von XXIV und XXV war jedoch zu denken, da z. B. *N*-[β -Hydroxy-äthyl]-*o*-anisidin bei der Behandlung mit Salzsäure in Benzomorpholin übergeht²³⁾ und *o*-Aminophenol sich mit 2-Hydroxy-cyclohexanon zu einem Spiran analog XXV kondensiert²⁰⁾.



Abbild. 4. Infrarotspektrum (verschiedene Konzentrationen in KBr) von 5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol-chinon-(7.8) (XXIII): Als sechsseitige Tafeln (a) bzw. lanzettförmig (b) kristallisierende Modifikation

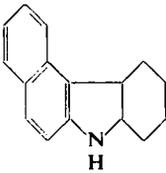
Das *Infrarotspektrum* (KBr) des Tetrahydrocarbazolchinons XXIII (Abbild. 4, a und b) fällt bei langen Wellen etwas verschieden aus, je nachdem, welche der beiden von uns isolierten Modifikationen²⁴⁾ von XXIII untersucht wird. Bei den sechsseitigen Tafeln (Abbild. 4a) ist die γ -NH-Bande des Indolrings vergleichsweise schmal, bei der anderen Form (Abbild. 4b) hingegen breit (von etwa 880–670/cm). Auch ist die

23) L. KNORR, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2081 [1889], dort S. 2095.

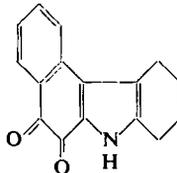
24) Der Beweis dafür, daß verschiedene Modifikationen und keine Isomeren vorliegen, wäre u. a. durch die Infrarotspektren der gelösten Substanzen zu erbringen, die identisch sein müßten. Die Stoffe sind für diesen Zweck jedoch nicht genügend löslich.

im einen Fall (Abbild. 4a) bei 877/cm vorhandene Frequenz im anderen Fall nach 850/cm verlagert (γ -Schwingung wie bei pentasubstituierten Benzolderivaten?). Alle übrigen Banden sind jedoch identisch. Dies gilt insbesondere auch für die Carbonyl-absorption bei 1631/cm (6.13μ)²⁵ und die Aromatenbande bei 1595/cm (6.27μ).

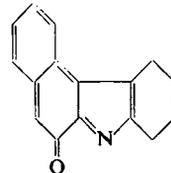
Ist in einem Hexahydrocarbazol nicht nur die 6- sondern auch die 5-Stellung blockiert, so ist zu erwarten, daß die mit Nitrosodisulfonat zunächst gebildete 8-Hydroxyverbindung²⁾ nicht zum *para*-chinoiden 5.8-Chinon (IV) sondern zu einem 7.8-*o*-Chinon (III) weiter reagiert. Das durch Reduktion von 5.6-Benzo-tetrahydrocarbazol gewonnene Hexahydroderivat XXVII liefert mit überschüssigem Oxydationsmittel eine rote Verbindung, die noch näher untersucht wird und sehr wahrscheinlich 5.6-Benzo-tetrahydrocarbazol-chinon-(7.8) (XXVIII) oder das durch bloße Dehydrierung gebildete *o*-Chinonimin XXIX ist.



XXVII

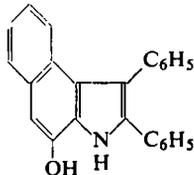


XXVIII

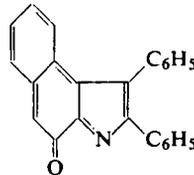


XXIX

Durch Oxydation von 7-Hydroxy-2.3-diphenyl-4.5-benzo-indol (XXX) entsteht das gut kristallisierte, messing- bis ockerfarbene *o*-Chinonimin XXXI¹⁴⁾, das die Teilstruktur des hypothetischen Naphthochinons-(2.3) enthält.



XXX



XXXI

Über Versuche zur Darstellung von *o*-Chinonen des Typus II, die im Zusammenhang mit Fragen der Melaninbildung interessieren, vergleiche die XXIV. Mitteil. I. c.²⁵⁾.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch ein Stipendium der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (an G. St.) sowie durch eine Sachbeihilfe des VERBANDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, nachhaltig unterstützt. Den FARBWERKEN HOECHST, Frankfurt-Höchst, haben wir für die Überlassung von Chemikalien sowie die Aufnahme der Infrarotspektren zu danken. Herr Dr. K. SCHNEE hat uns seine Erfahrungen im Zusammenhang mit der Aufklärung der Verbindungen XIX (XX) und XXIII zur Verfügung gestellt.

²⁵⁾ Beim entsprechenden, vollaromatischen Carbazol-chinon-(1.2) (VI. Mitteil., I. c.⁴⁾) liegt die Carbonylbande bei 1645/cm (6.08μ) (KBr). Vgl. auch die XXIV. Mitteil.: H.-J. TEUBER, G. STAIGER und G. THALER, Chem. Ber. i. Druck.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

7-Hydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (IX): 5.5 g *m-Aminophenol* und 5.7 g *2-Hydroxy-cyclohexanon-(1)* (Schmp. 113°, aus Äthanol) wurden auf 125–130° (Badtemp.) erhitzt. Nach etwa 20 Min. gab man einige Tropfen konz. Salzsäure hinzu und hielt noch eine Zeitlang bei dieser Temperatur. Beim Abkühlen kristallisierte die dunkelbraune Schmelze teilweise durch. Man nahm sie mit 50ccm Methanol auf und fügte in der Hitze Wasser bis zur Trübung hinzu; nach Erkalten kristallisierten 7.3 g (78% d. Th.; Lit.¹²⁾: 55% d. Th.) IX. Zur Analyse wurde sublimiert. Schmp. 163–164° (Lit.¹²⁾: ebenso).

$C_{12}H_{13}NO$ (187.2) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 77.42 H 7.15 N 7.64

Bei der Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat in Aceton oder Methanol + Wasser (Farbumschlag nach Rot) fiel kein Chinon aus. Auch der rote Chloroformauszug ergab noch kein krist. Chinon.

Absorptionsspektrum (in Methanol): λ_{\max} (log ϵ) 228 (4.61), 270 (3.65), 302 (3.73) $m\mu$ (Abbild. 1).

7-Methoxy-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (Xa): 6.9 g *4-Amino-2-methoxy-toluol* (XIII) und 5.7 g *2-Hydroxy-cyclohexanon-(1)* wurden 15 Min. auf 130–140° (Badtemp.) erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende Wasser destillierte langsam ab. Dann wurden einige Tropfen konz. Salzsäure zugefügt, wobei sich die gelbe Schmelze braun färbte und unter heftiger Reaktion nochmals Wasser abgespalten wurde. Die Reaktion war nach wenigen Minuten beendet. Das Reaktionsprodukt kristallisierte bereits in der Wärme; Schmp. 150°. Es wurde aus 200ccm Methanol umkristallisiert. Ausb. nach Aufarbeiten der Mutterlauge 8.5 g (79% d. Th.) reines Xa. Schmp. 154° (aus Methanol + Wasser).

$C_{14}H_{17}NO$ (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51 Gef. C 77.86 H 7.96 N 6.70

Absorptionsspektrum (Methanol): λ_{\max} (log ϵ) 232 (4.59), 272 (3.72), 302 (3.85) $m\mu$ (Abbild. 1).

Ein anderes Präparat schien lufttrocken Kristallwasser zu enthalten. Schmp. 142–143° (nach Sintern).

$C_{14}H_{17}NO \cdot H_2O$ (233.3) Ber. C 72.07 H 8.21 N 6.00 Gef. C 72.43 H 8.50 N 5.71

7-Hydroxy-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (Xb): 3g Xa wurden in 100ccm Benzol (gereinigt durch Kochen über Aluminiumchlorid und anschließendes Destillieren über Kaliumhydroxyd) mit 10g *Aluminiumchlorid* 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wurde die dunkle Lösung, aus der beim Abkühlen die *Aluminiumchlorid-Additionsverbindung* kristallisierte, in 150ccm eiskalte, verd. Salzsäure gegossen und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und die benzol. Lösung auf wenige ccm eingengt. Die *Hydroxyverbindung* schied sich in farblosen Kristallen vom Schmp. 177–178° ab. Zur Analyse wurde sie sublimiert. Schmp. 177–178°.

$C_{13}H_{15}NO$ (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.75 H 7.61 N 7.20

Absorptionsspektrum (Methanol): λ_{\max} (log ϵ) 226 (4.48), 275 (3.65), 303 (3.82) $m\mu$ (Abbild. 1). Umsetzung mit Kalium-nitrosodisulfonat ergab bisher kein definiertes Chinon.

7-Methoxy-6.9-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (Xc): 4g Xa, gelöst in 25ccm Aceton + 16ccm 66-proz. Kalilauge, wurden mit 10g *Dimethylsulfat* methyliert. Dann wurde in 200ccm Wasser gegossen und das Kristallisat abgesaugt: 4.2g vom Schmp. 142°. Sechsseitige Blättchen vom Schmp. 143° (aus Methanol).

$C_{15}H_{19}NO$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11

Gef. C 78.55, 78.90 H 8.59, 8.44 N 6.06, 6.45

Absorptionsspektrum (Methanol): λ_{\max} (log ϵ) 232 (4.49), 283 (3.72; Schulter), 302 (3.83) $m\mu$ (Abbild. 1).

7-Hydroxy-6,9-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol (Xd): 5 g *Xc* wurden in 150ccm Benzol mit 15 g *Aluminiumchlorid* 8 Stdn. gekocht. Nach Aufarbeiten mit Äther und verd. Salzsäure wurden 3.98 g krist. Hydroxyverbindung *Xd* vom Schmp. 135° isoliert. Zur Analyse wurde aus Benzol + Petroläther umkristallisiert und bei 80°/12 Torr getrocknet. Schmp. 135–136°.

$C_{14}H_{17}NO$ (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51 Gef. C 78.02 H 8.08 N 6.22

Umsetzung mit Kalium-nitrosodisulfonat lieferte kein definiertes Chinon.

4-Methoxy-5-methyl-2,3-diphenyl-indol (XIVa): 6.9 g *4-Amino-2-methoxy-toluol* (XIII) und 10.6 g *Benzoin* wurden 1 Stde. auf 160° (Badtemp.) erhitzt. Man erhielt eine gelbe Schmelze, aus der das bei der Reaktion gebildete Wasser langsam abdestillierte. Der Ringschluß wurde durch Zusatz weniger Tropfen konz. Salzsäure zur heißen Schmelze bewirkt. Nach 20 Min. kristallisierte diese durch. Nach Erkalten wurde *XIVa* aus 350ccm Methanol umkristallisiert: 11.2 g (68% d. Th.). Nach nochmaligem Umlösen aus Methanol + Wasser Polyeder vom Schmp. 189°.

$C_{22}H_{19}NO \cdot H_2O$ (331.4) Ber. C 79.75 H 6.37 N 4.23 Gef. C 79.77 H 6.11 N 4.48

4-Hydroxy-5-methyl-2,3-diphenyl-indol (XIVb): 4 g *XIVa* wurden in 150ccm Benzol mit 15 g *Aluminiumchlorid* 12 Stdn. gekocht. Nach Aufarbeiten mit verd. Salzsäure und Äther kristallisierten 3.5 g *XIVb* vom Schmp. 185–186°. Zur Analyse wurde sublimiert. Dabei wurde ein farbloses Kristallpulver erhalten, das bei 76° schmolz, bei etwa 90° wieder krist. erstarrte und bei 186° nochmals schmolz. Farblose, lange Prismen, die ebenfalls bei der Sublimation isoliert wurden, schmolzen von vornherein bei 188°. Die beiden Produkte waren identisch.

$C_{21}H_{17}NO$ (299.3) Ber. C 84.25 H 5.72 N 4.68 Gef. C 83.88 H 5.91 N 5.17

Mit konz. Bromwasserstoffsäure gelang die Ätherspaltung nicht.

5-Methyl-2,3-diphenyl-indol-chinon-(4,7) (XVa): 300 mg *XIVb*, in 25ccm Aceton gelöst, wurden mit der Lösung von 700 mg *Kalium-nitrosodisulfonat* in 30ccm Wasser + 20ccm $m/6$ NaH_2PO_4 versetzt. Die Mischung wurde sofort rot, und es fiel ein rotbrauner, amorpher Niederschlag aus, der sich schlecht absaugen ließ. Beim Umkristallisieren aus Aceton + Wasser wurden feine, büschelartige, braune Nadeln erhalten, aus Aceton allein bronzefarbene Prismen. Schmp. des *Chinons XVa* 274–275° (Zers.).

$C_{21}H_{15}NO_2$ (213.3) Ber. C 80.49 H 4.83 N 4.47 Gef. C 80.03 H 5.05 N 4.23

Das UV- und d s IR-Spektrum sind identisch mit den Spektren des aus 5-Methyl-2,3-diphenyl-dihydroindol und Kalium-nitrosodisulfonat gewonnenen Chinons *XVa*.

Versuche zur Darstellung von 8-Methoxy-5-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol (XVIIIa)

a) Aus *3-Amino-4-methoxy-toluol (XVIa)* und *2-Hydroxy-cyclohexanon-(1)*. Bildung von *2-[2-Methoxy-5-methyl-anilino]-cyclohexanon-(1) (XVIIa)*: 6.9 g *XVIa* und 5.7 g *2-Hydroxy-cyclohexanon-(1)* wurden 30 Min. auf 140° erhitzt. Nach Zufügen einiger Tropfen konz. Salzsäure wurde noch einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze kristallisierte beim Erkalten. Schmp. 119–120°. Das Produkt wurde aus 100ccm Methanol umkristallisiert: 8.25 g (70% d. Th.) *XVIIa* vom Schmp. 122° (nach wiederholtem Umlösen aus Methanol + Wasser); löslich in 2 n HCl.

$C_{14}H_{19}NO_2$ (233.3) Ber. C 72.07 H 8.21 N 6.00
Gef. C 72.16, 72.07 H 8.35, 8.59 N 6.16, 6.10

Auch durch Erhitzen auf 180–190° oder durch Zugabe von Diphosphorpentoxyd konnte kein Ringschluß erreicht werden.

b) Aus 2-Methoxy-5-methyl-phenylhydrazinsulfonat und Cyclohexanon: 4.4 g 2-Methoxy-5-methyl-phenylhydrazinsulfonsaures Natrium und 2 g Cyclohexanon wurden mit 2ccm Methanol verrieben und mit 2ccm konz. Salzsäure versetzt. Beim Verrühren reagierte das Gemisch unter starker Wärmeentwicklung; beim Abkühlen wurde es fest. Nach Aufnehmen in Methanol wurde von anorganischem Salz abfiltriert und durch Zugabe von Wasser (100°) gefällt. Man erhielt ein Substanzgemisch, das zwischen 80 und 130° schmolz (3.8 g). Versuche, durch Umkristallisieren eine Komponente rein zu erhalten, mißlang.

8-Äthoxy-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (XVIIIb)

a) Versuchte Darstellung mit 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1). Bildung von 2-[2-Äthoxy-5-methyl-anilino]-cyclohexanon-(1) (XVIIb): 8 g XVIIb und 5.5 g 2-Hydroxy-cyclohexanon (Schmp. 113°) wurden bei 130–140° verschmolzen (Wasseraustritt). Nach 10 Min. gab man einige Tropfen konz. Salzsäure hinzu, worauf beim Erkalten das Reaktionsprodukt kristallisierte. Es wurde aus Methanol und Methanol + Wasser umkristallisiert: 7.6 g XVIIIb vom Schmp. 91°.

$C_{15}H_{21}NO_2$ (247.3) Ber. C 72.84 H 8.56 N 5.66 Gef. C 72.43 H 8.50 N 5.71

UV-Spektrum (in Dioxan): λ_{max} 221, 249, 296 m μ .

b) Darstellung mit 2-Chlor-cyclohexanon-(1)

α) 38 g XVIIb wurden mit 28 g wasserfreiem Natriumsulfat gut verrieben und mit 33 g 2-Chlor-cyclohexanon-(1) im Ölbad auf 165° (Kondensationsbeginn) und weiter 40 Min. auf 170–180° erhitzt. Nach Erkalten wurde mit 400ccm Äther und Wasser aufgenommen, die äther. Lösung mit *n* HCl²⁶⁾ und Wasser gewaschen sowie über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein braunes Harz zurück, das i. Vak. bei 270–310° (Badtemp.) destilliert wurde. Das Destillat, das bei maximal 223°/15 Torr oder bei 205–212°/5 Torr übergang, kristallisierte beim Anreiben mit Äther oder Petroläther. Nach dem Umlösen aus Methanol + Wasser 11.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 68–73°, auch 3° tiefer. Der Stoff war nach Schmelzpunkt und Kristallform möglicherweise nicht einheitlich und wurde beim Aufbewahren im evak. Exsikkator gelb bis gelbbraun (Autoxydation des Tetrahydrocarbazols).

β) 30 g XVIIb und 13 g 2-Chlor-cyclohexanon-(1) wurden auf 150° (Badtemp.) erhitzt. Eine heftige Reaktion setzte ein, bei der das Amin-hydrochlorid in langen Nadeln herausblimierte und Wasser abgespalten wurde. Man hielt 30 Min. bei 180°, kühlte ab, nahm mit Wasser und Äther auf und arbeitete wie vorstehend auf: 9.1 g gelbes, zähes Öl, das nicht kristallisierte.

γ) 40 g XVIIb und 20 g 2-Chlor-cyclohexanon-(1) wurden in 120ccm Äthanol 15 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde wie unter α) aufgearbeitet (Siedebereich des Destillats 205–210°/5 Torr). Man erhielt 12 g farblose Kristalle vom Schmp. 73–76°. Nach Umkristallisieren aus Methanol + Wasser Schmp. des 8-Äthoxy-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazols (XVIIIb) 72–78°. XVIIIb wird zweckmäßig unter Stickstoff aufbewahrt.

$C_{15}H_{19}NO$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11 Gef. C 78.54 H 8.45 N 6.29

Eine zweite Analyse ergab die gleichen Werte.

UV-Spektrum (Rohprodukt in Dioxan): λ_{max} 237, 277 m μ , λ_{min} 255 m μ . Vgl. das UV-Spektrum von unsubstituiertem Tetrahydrocarbazol (in Methanol): λ_{max} 226, 281 (mit Schulter bei 288) m μ ; λ_{min} 247 m μ . Vgl. auch l.c.¹³⁾.

5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol-chinon-(7.8) (XXIII)

a) 1.5 g XVIIIb (vorstehender Ansatz γ) wurden mit 4 g Aluminiumchlorid in 50ccm gereinigtem Benzol 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Äther und verd. Salzsäure auf-

²⁶⁾ Wesentlich stärker konzentrierte Säure extrahiert u. U. auch das Tetrahydrocarbazol.

gearbeitet und, da kein krist. Stoff erhalten wurde, mit Benzol oder Äther an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN chromatographiert. Das schwach gelbe Aceton-Eluat wurde mit der Lösung von 1.5 g *Kalium-nitrosodisulfonat* bei p_H 6 oxydiert. Es kristallisierten sofort orangefelbe bis gelbbraune, lange Prismen und dunkelrote, sechsseitige Blättchen (insgesamt 250 mg). Nach Lösen in Aceton schieden sich in der Kälte nur die dunkelroten Tafeln (gleichseitige Sechsecke) ab. Sintern bei 180° und unscharfes Schmelzen bei 240–250°. Verlust bei 50°/Hochvak. 0.7%.

$C_{13}H_{13}NO_2$ (215.2)	Ber. C 72.54	H 6.09	N 6.51	O 14.86
	Gef. C 72.43, 72.88*)	H 6.03, 6.10*)	N 6.67, 6.01*)	O 15.03

*) Diese Analysenwerte beziehen sich auf die gelegentlich statt der sechsseitigen Tafeln erhaltenen lanzettförmigen Kristalle; IR-Spektrum s. Abbild. 4 b

UV-Spektrum (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 237 (4.37), 412 (3.91) $m\mu$; λ_{min} 315 (2.73) $m\mu$ bzw. (andere Modifikation und anderes Spektralphotometer) λ_{max} 235, 410 $m\mu$, λ_{min} 330 $m\mu$.

Aus dem Filtrat kristallisierten nach Zugabe von Wasser und Abdestillieren des Acetons i. Vak. dunkelgelbbraune, schmale Prismen neben wenigen dunkelroten Blättchen. Die Prismen wurden nicht näher untersucht.

b) In einem weiteren Versuch zur Ätherspaltung und Oxydation wurden 2 g *XVIIIb* mit 6 g *Aluminiumchlorid* in 60 ccm Benzol gekocht. Nach Aufarbeiten, wie soeben beschrieben, wurde ebenfalls kein krist. Produkt erhalten. Daher wurde zur Trockne gebracht und mit 150 ccm Aceton aufgenommen. Bei Zugabe von 3 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 100 ccm Wasser + 100 ccm $m/6$ KH_2PO_4 -Lösung fielen sofort 900 mg feinkrist., rotviolette Substanz aus, die sich schlecht absaugen ließen und offensichtlich nicht einheitlich waren. Versuche, die Substanz umzukristallisieren, waren ohne Erfolg.

Beim Extrahieren des Filtrats mit Äther schieden sich 80 mg zarte blaue Kristalle aus dem Wasser/Äther-Gemisch ab. Sie wurden abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Sie waren bis 340° nicht geschmolzen. In Aceton lösten sie sich rot, bei Zugabe von Wasser kristallisierten dünne, gelbbraune Prismen; vermutlich waren diese identisch mit den Prismen aus dem vorstehenden Ansatz a). Das Produkt wurde noch nicht näher untersucht.

Verbindung $C_{19}H_{19}NO$ (XIX, XX) (K. Schnee)

Statt wie im vorhergehenden Versuch nach der Ätherspaltung ($AlCl_3$) über Aluminiumoxyd zu filtrieren und dann unmittelbar mit Kalium-nitrosodisulfonat zu oxydieren, läßt sich ein äthoxylfreies Reaktionsprodukt auch ohne Oxydation wie folgt isolieren.

8.5 (4.5) g *XVIIIb* wurden mit 25 (15) g *Aluminiumchlorid* in 200 (100) ccm Benzol 12 Stdn. gekocht. Dann wurde mit Wasser und Äther aufgearbeitet, Äther + Benzol zum größten Teil abdestilliert, über Aluminiumoxyd filtriert und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Als Rückstand wurden 7 (3) g Öl erhalten, die bei 15 Torr sublimiert wurden. Das farblose, krist. Sublimat vom Schmp. gegen 70° (Dunkelfärbung) wurde an der Luft bald dunkel und gab, 2–36 Stdn. nach der Sublimation analysiert, folgende Werte:

$C_{19}H_{19}NO$ (277.3)	Ber. C 82.28	H 6.91	N 5.05
	Gef. C 82.03, 82.00, 81.22	H 7.02, 6.83, 7.06	N 4.98
$C_{26}H_{28}N_2O$ (384.5)	Ber. C 81.21	H 7.34	N 7.29

Verlust bei 50°/Hochvak. (Dunkelfärbung) 1.4% (wahrscheinlich durch Sublimation).

UV-Spektrum (Methanol): λ_{max} 223, 244, Schulter bei 288 $m\mu$; λ_{min} 235 $m\mu$. Lit.-Angabe¹⁹⁾ für 2-Hydroxy-biphenyl: λ_{max} 246, 284 $m\mu$ (95-proz. Äthanol).

5.6-*Benzo-hexahydrocarbazol* (XXVII): 20 g 5.6-*Benzo-tetrahydrocarbazol* und 32 g granuliertes Zinn wurden in 100 ccm Äthanol mit 50 ccm konz. Salzsäure $3\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Nach

dieser Zeit kristallisierte ein farbloses Produkt (Zinn-Doppelsalz), das zusammen mit der Lösung vom Zinn dekantiert wurde. Beim Erkalten kristallisierten 19 g.

Das Salz wurde mit 4*n* NaOH und Äther behandelt, wobei es fast vollständig in Lösung ging. Nach Trocknen wurde der Äther abdestilliert und das so erhaltene hellgelbe Öl in 100ccm Methanol aufgenommen. Die Lösung zeigte eine starke, blauviolette Fluoreszenz. Bei Zugabe von 50ccm halbkonz. Salzsäure kristallisierte das Hydrochlorid des 5.6-*Benzo-hexahydrocarbazols*: 11.7 g Prismen vom Schmp. 270°. Zur Analyse wurde aus Methanol + Wasser unter Zusatz von 6*n* HCl umgelöst (Schmp. 270° nach Sintern ab 260°) und bei 80°/12 Torr getrocknet.

$C_{16}H_{17}N \cdot HCl$ (259.8) Ber. C 73.97 H 6.99 Cl 13.65 N 5.39

Gef. C 74.34 H 7.06 Cl 13.79 N 5.33

Das Salz ließ sich mit Nitrosodisulfonat oxydieren. Die Reaktionslösung lieferte einen roten Chloroformextrakt, der das erwartete 5.6-*Benzo-tetrahydrocarbazol-chinon*-(7.8) (XXVIII) oder das durch bloße Dehydrierung gebildete *o*-Chinonimin XXIX enthalten haben dürfte.

OTTO SCHMITZ-DUMONT und GÜNTHER BUNGARD

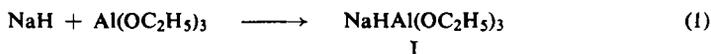
Umsetzungen von Natrium-hydrogenotriäthoxoaluminat mit Organozinnhalogeniden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 3. März 1959)

Durch Umsetzung von $NaAl(OC_2H_5)_3$ mit Triphenylzinnchlorid, Diphenylzinnchlorid, Phenylzinntrichlorid und Tricyclohexylzinnchlorid wurden folgende neue Verbindungen dargestellt und deren Konstitution diskutiert: $(C_6H_5)_3SnAl(OC_2H_5)_3$, $(C_6H_5)_2Sn[Al(OC_2H_5)_3]_2$, $C_6H_5Sn[Al(OC_2H_5)_3]$ und $(C_6H_{11})_3SnAl(OC_2H_5)_3$.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde die Darstellung von *Natrium*-hydrogenotriäthoxoaluminat (I) durch Einwirken von NaH auf die flüssige Form des Aluminium-äthylats (α -Modifikation) entsprechend der Gleichung:



beschrieben. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Verbindung kein eigentliches Salz darstellt, da sie, in Pyridin gelöst, keine merkbare elektrische Leitfähigkeit zeigt. Wir untersuchten, ob sich das Natrium durch andere Metalle bzw. elektropositive Radikale ersetzen läßt, und prüften zunächst das Verhalten von I gegenüber

¹⁾ O. SCHMITZ-DUMONT und V. HABERNICKEL, Chem. Ber. **90**, 1054 [1957]; s. auch O. SCHMITZ-DUMONT und V. HABERNICKEL, Naturwissenschaften **39**, 20 [1952], und O. SCHMITZ-DUMONT und G. BUNGARD, Angew. Chem. **67**, 208 [1955].