

Hans-J. Teuber und Lutz Vogel

## Heterohelicene aus Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazon<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 30. April 1970)

Aus dem bei der Umsetzung von Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazon mit alkoholischer  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildeten rotbraunen Hauptprodukt werden die Helicene **8** und **6** isoliert. **8** läßt sich zu **9** dehydrieren und mit Acetanhydrid zu dem von der isomeren Form **8a** abgeleiteten Triacetat **12** acetylieren. Unter reduktiver Desaminierung liefert die katalytische Hydrierung von **8** das Diindolo-carbazol **15**, ein Dihydroderivat von **6**. Durch alkalisches Wasserstoffperoxid wird **8** unter Ringöffnung zum Anthranilat einer Indolo-cinnolon-propionsäure (**16a**; Methyl ester: **16b**) oxidiert, das von äthanolischer Salzsäure zum Ester **19b** gespalten wird. Bromierung von **16a** liefert das Tribrom-Derivat **20**. Als Nebenprodukt der Oxydation wird das prim. Amin **22** (oder **23**) gefaßt. Die Dehydroverbindung **9** wird von Wasserstoffperoxid zur Indolo-cinnolon-carbonsäure **19a** abgebaut. — Aus Cyclohexandion-(1.4) läßt sich mit 3-Amino-carbazol über die Zwischenstufe **10** das zu **8** isomere Chinondiimin **11** synthetisieren. — Die Annahme einer Helicen-Struktur wird bei **8**, **9**, **12** sowie bei **6** und **15** mit dem NMR-Spektrum begründet, bei **8** und **12** auch durch partielle Racemat-Spaltung.

### Heterohelicenes from 1.4-Cyclohexanedione Bis(phenylhydrazone)<sup>1)</sup>

The helicenes **8** and **6** have been isolated from the brick-red product formed by treatment of 1.4-cyclohexanedione bis(phenylhydrazone) with alcoholic  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **8** can be dehydrogenated (**9**) and acetylated to the triacetyl derivative **12** which contains the ring system **8a**. Catalytic hydrogenation of **8** with deamination results in the formation of the diindolocarbazole **15**, a dihydro-derivative of **6**. Hydrogen peroxide in alkaline solution oxidizes **8** to the anthranilate of an indolocinnolone-propionic acid (**16a**; methyl ester: **16b**) which is split by ethanolic hydrochloric acid to form the ester **19b**. Bromination of **16a** yields the tribromo derivative **20**. The prim. amine **22** (or **23**) is formed as a by-product of oxidation. The dehydro-compound **9** is degraded by hydrogen peroxide to give the indolocinnolone-carboxylic acid **19a**. — 1.4-Cyclohexanedione reacts with 3-aminocarbazole to form the quinonediiimine **11** (via **10**), an isomer of **8**. — The assumption of a helicene structure for **8**, **9**, **12**, **6**, and **15** is based on the n. m. r. spectra and, in the case of **8** and **12**, on partial resolution of the racemate.

Bei der Fischer-Reaktion des Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazons haben wir vier Verbindungen, nämlich 3-Amino- und 3-Hydroxy-carbazol (**1**, **2**), Indolo-carbazol **4** und, als Vertreter einer neuen Stoffklasse, *N*-Phenyl-pyrazolo[3.4-*c*]-carbazole (Typ **7**) isoliert<sup>2)</sup>. Berücksichtigt man die Bildung auch von 3-Oxo-tetrahydrocarbazol **3**<sup>3,4)</sup>, so ergibt sich das folgende Reaktionsschema, in dem das hypothe-

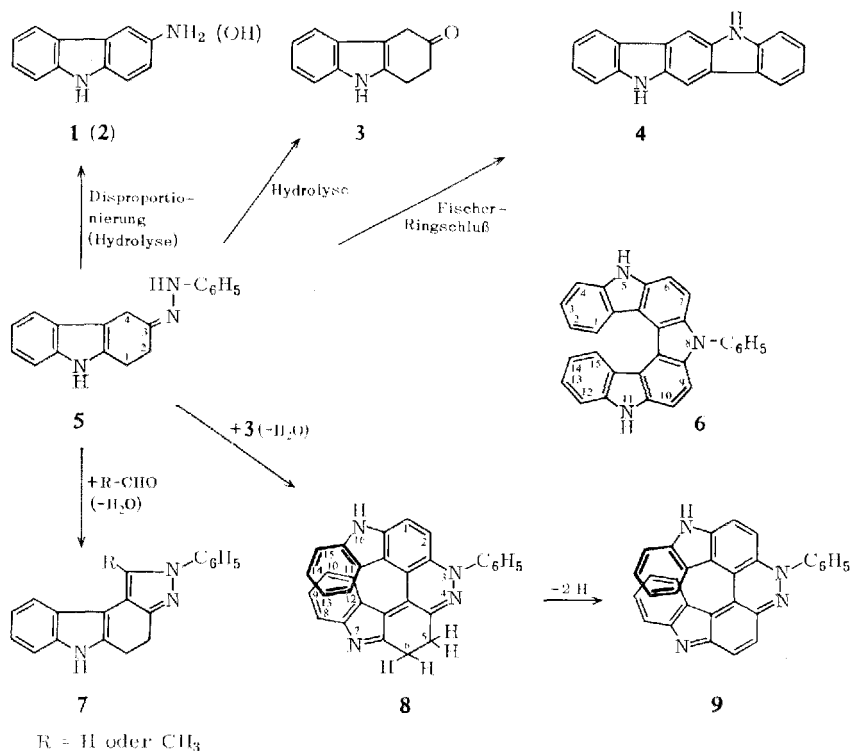
<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von L. Vogel, Univ. Frankfurt am Main 1969.

<sup>2)</sup> H.-J. Teuber und L. Vogel, Chem. Ber. 103, 3302 (1970), vorstehend.

<sup>3)</sup> J. Harley-Mason und E. H. Pavri, J. chem. Soc. [London] 1963, 2504.

<sup>4)</sup> H.-J. Teuber, D. Cornelius und U. Wölcke, Liebigs Ann. Chem. 696, 116 (1966).

tische 3-Phenylhydrazono-tetrahydrocarbazol **5** eine zentrale Stellung einnimmt. Daß diese Schlüsselverbindung als solche bisher nicht gefaßt wurde, ist offenbar eine Folge der zahlreichen Möglichkeiten, die dieser Verbindung für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen.



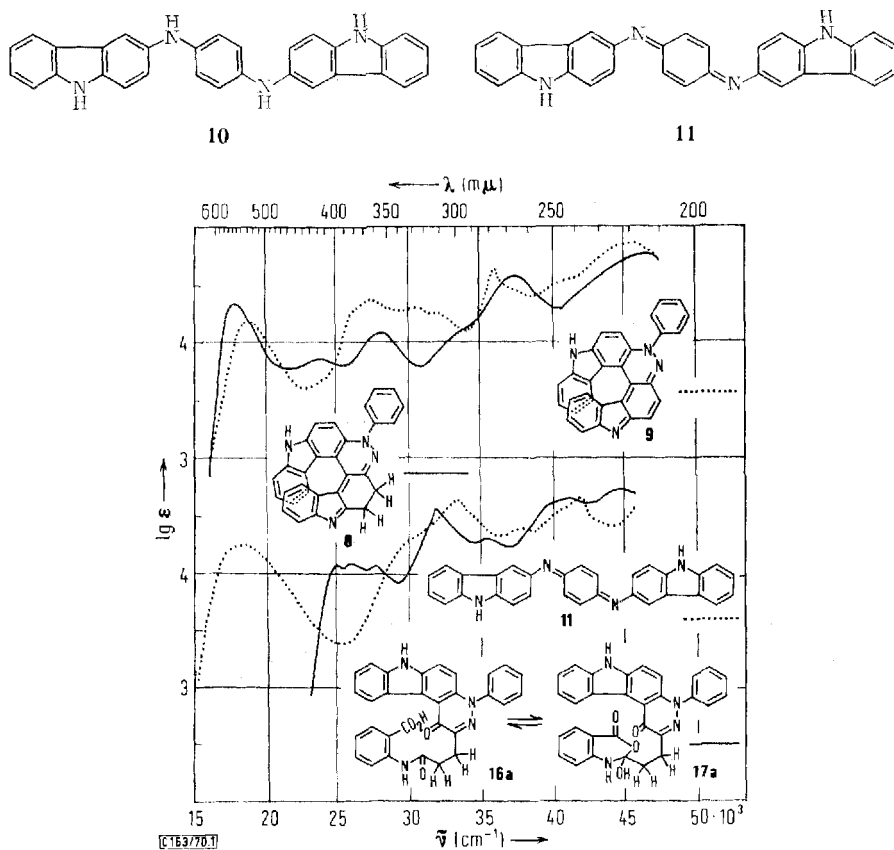
Wir berichten nunmehr über das bei der Umsetzung von Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazon in 70proz. Äthanol oder Methanol in Gegenwart von  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildete rote Hauptprodukt, das zu etwa 40% unabhängig von der Art des verwendeten Alkohols oder zugesetzten Aldehyds (Aldehyd-phenylhydrazons) entsteht. Es handelt sich um Verbindung **8**, die wir aus dem von uns<sup>4)</sup> und den früheren Untersuchern<sup>3,5)</sup> der Reaktion zunächst unbeachtet gelassenen rotbraunen Niederschlag isoliert haben, der bei der Aufarbeitung des Ansatzes mit Wasser anfällt. Nach Extraktion des jeweiligen Pyrazolo-carbazols und des 3-Hydroxy-carbazols besteht der feste Stoff aus dem Sulfat einer oder mehrerer rotvioletter Basen, die aus der äthanolischen Lösung der Salze mit Natriumhydroxid abgeschieden werden können. Die Basen lassen sich in Chloroform an Aluminiumoxid chromatographisch trennen. Die untere gelbe Zone ergibt eine stark blau fluoreszierende, kaum basische Ver-

5) B. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3097. Von der hier unter stärker sauren Bedingungen, nämlich beim Arbeiten in Eisessig/Schwefelsäure, zu beobachtenden intensiven Rotfärbung, die alsbald in Gelb übergeht, ist fraglich, ob sie der Bildung von **8** entspricht. Der Fischer-Ringschluß von **5** zum Indolo-carbazol **4** hat hier den Vorrang vor den zu **8** führenden Kondensations- und Dehydrierungsschritten.

bindung  $C_{30}H_{19}N_3$  (**6**), die mittlere rotviolette Zone das Hauptprodukt  $C_{30}H_{20}N_4$  (**8**). Eine obere, mehr blaue Zone läßt sich nur schwer herauslösen; ihre Inhaltstoffe kristallisierten nicht. Die permanganatfarbene Base **8** ( $\lambda_{\max}$  560 m $\mu$ ; vgl. Abbild. 1) kristallisiert unmittelbar beim Einengen ihrer Chloroformlösung. Besser noch kristallisieren das rote Hydrochlorid und Perchlorat, Salze, die insbesondere auch zur Reinigung der Base geeignet sind.

### Die rotviolette Base $C_{30}H_{20}N_4$ (**8**)

Auf Grund der Bruttoformel und gleichzeitigen Bildung von 3-Amino-carbazol nahmen wir zunächst an, daß die mit Dithionit gelb, an der Luft wieder purpurfarben werdende Verbindung die Konstitution des doppelten Chinonimins **11** besitze. Tatsächlich jedoch ist die unabhängig durch Verschmelzen von Cyclohexandion-(1.4) mit 3-Amino-carbazol (Bildung von **10**) und anschließende Dehydrierung mit Dichromat/Schwefelsäure synthetisierte, ebenfalls violette Verbindung **11** von unserem Produkt verschieden (Schmp., UV-, IR- und NMR-Spektrum; vgl. Abbild. 1).



Abbild. 1. Absorptionsspektrum (in Methanol) von Heterohelicenen **8** (—) und **9** (····) (oben) sowie von Indolo-cinnolon-Derivat **16a/17a** (—) und Benzochinondiimin **11** (····) (unten)

Auch sollte **11** mit Säuren oder Alkalien zu *p*-Benzochinon und 3-Amino-carbazol hydrolysiert werden können, ein Verhalten, das bei der von uns als **8** angesprochenen Verbindung nicht beobachtet wird. Gegen Säuren ist **8** stabil, da es nur die entsprechenden Salze bildet. Kocht man mit äthanolischem Kaliumhydroxid, so wird **8** nicht hydrolysiert, sondern unter Autoxydation zur ebenfalls violetten Base **9** dehydriert (vgl. Abbild. 1). Auch mit Kalium-nitrosodisulfonat entsteht **9**. Das Massenspektrum bestätigt den Dehydrierungsschritt, der, nach den Reaktionsbedingungen zu urteilen, nicht allzu leicht erfolgt. Auch die Dehydrobase liefert ein gut kristallisiertes Perchlorat.

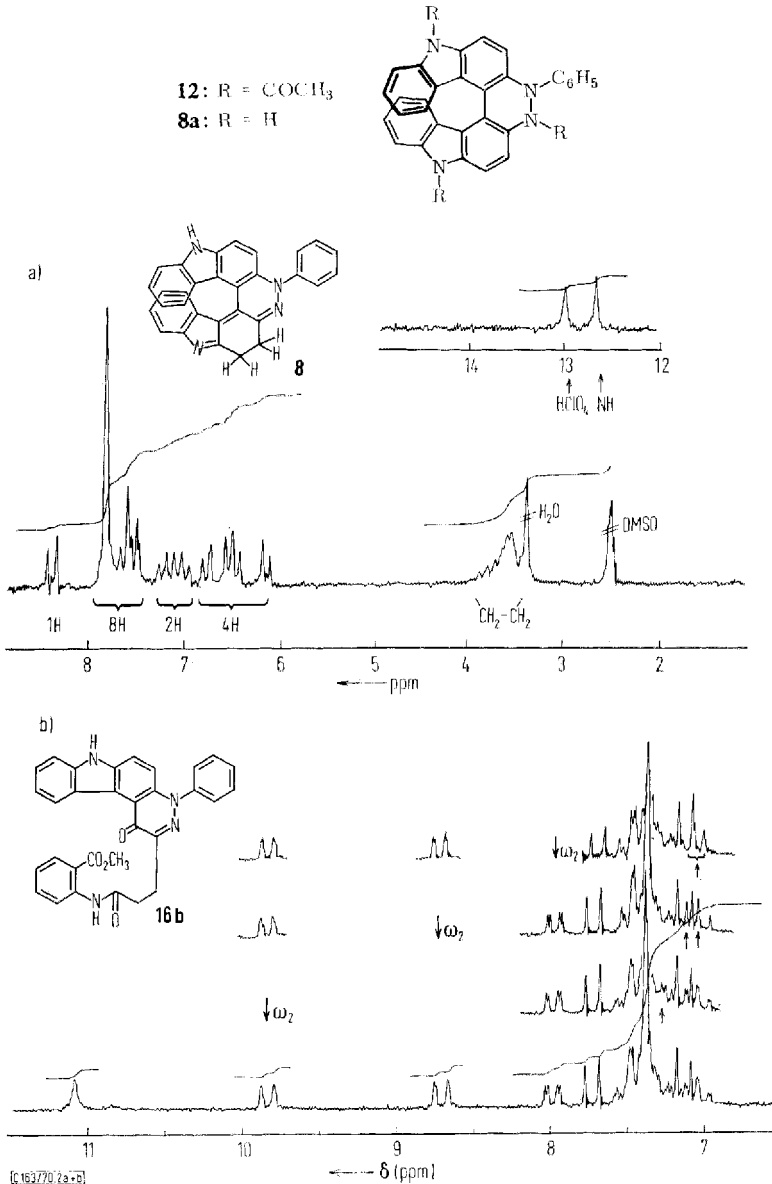
Abgesehen davon, daß ein Chinonimin **11** Dehydrierungsreaktionen nicht ohne weiteres zugänglich sein sollte, beweist das NMR-Spektrum der Perchlorate (in deuteriertem Dimethylsulfoxid/Chloroform; Abbild. 2a) noch im einzelnen, daß **8** und nicht **11** vorliegt: **8** zeigt bei  $\delta$  3.55 ein Vierprotonen-Multipllett für zwei benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen, das bei den weiter unten zu besprechenden Derivaten von **8** zu zwei Zweiprotonen-Tripletts aufspaltet. Diese Signale fehlen bei der Dehydrobase **9**, dafür enthält **9** zwei weitere Aromatenprotonen. Die Dehydrierung von **8** entspricht im übrigen weitgehend der an den Tetrahydro-pyrazolo-carbazolen<sup>2)</sup> beobachteten Reaktion.

Das NMR-Spektrum des **8**-Perchlorats (Abbild. 2a) gibt noch weiteren Aufschluß: Es zeigt im Aromatenbereich bei  $\delta$  6.12 und 6.75 je ein Einprotonen-Dublett und dazwischen ( $\delta$  6.50), mit diesen koppelnd (Tickling- und Doppelresonanz-Versuch), ein Zweiprotonen-Triplett, Signale, die den vier Wasserstoffatomen an C-11 und C-12 bzw. an C-10 und C-13 zuzuordnen sind (*o*-Kopplung mit  $J = 8$  Hz und außerdem Feinaufspaltung infolge *m*-Kopplung). **8** zeigt weiter ein AB-System in Form zweier Einprotonen-Dubletts bei  $\delta$  7.54 und 8.35. Da nur eine *o*-Kopplung vorhanden ist, eine Feinaufspaltung (*m*-Kopplung) aber fehlt, sind in **8** zwei *o*-ständige Wasserstoffatome an einem tetrasubstituierten Benzolring nachgewiesen (1-, 2-H). Der *N*-Phenylkern gibt ein Fünfprotonen-Singulett bei  $\delta$  7.80; der einen NH-Funktion sowie 1 Mol Perchlorsäure entsprechen Signale bei  $\delta$  12.65 und 13.00. Auch das NMR-Spektrum der Dehydrobase **9** (Perchlorat in Deuterodimethylsulfoxid) zeigt nur eine NH-Funktion an, sowie ähnliche Gruppen von Aromatenprotonen wie bei **8**.

Das Massenspektrum von **8** (**9**) bestätigt das Molekulargewicht und weist auf die Anwesenheit eines *N*-Phenylkerns (*m/e* 359 und 345) hin. Stärker als der Molekülionen-Peak (*m/e* 438/83 %) ist der (M-2)-Basis-Peak ausgeprägt. Abgesehen von den zugehörigen Ionen doppelter Ladung ist die Häufigkeit aller anderen Fragmente geringer als 10%. Die Bruchstückarmut tritt noch deutlicher im Spektrum der Dehydrobase **9** in Erscheinung, wo nur *m/e* 77 oberhalb der 10%-Grenze liegt. Der Basis-Peak ist auch hier das (M-2)-Ion, während der Molekül-Peak und das (M+2)-Ion des Hydrochinons (436, 438) 40 bzw. 33 % ausmachen. Dieses, die besondere Stabilität und damit bis zum gewissen Grade auch die große Bildungsneigung von **8** und **9** akzentuierende massenspektroskopische Verhalten ändert sich erst bei den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen von **8** und **9** (s. unten).

Dem NMR-Spektrum zufolge enthält **8** nur eine NH-Funktion. Läßt man jedoch Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkstaub einwirken, so werden drei Acetylreste

eingeführt. Man wird erwarten dürfen, daß das vierte Stickstoffatom nicht acetylierbar ist, weil es, den Pyrazolo-carbazolen (7) analog, den vom IR-, NMR- und Massenspektrum angezeigten *N*-Phenylkern trägt (12).



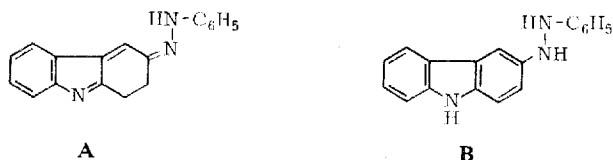
Im NMR-Spektrum des gelben, in Lösung blau fluoreszierenden Triacetyl-Derivats (in Deuterodimethylsulfoxid/Chloroform) fehlen das NH-Signal sowie das Vierprotonen-Multipllett von **8** bei  $\delta$  3.55, statt dessen treten drei Methyl-Signale ( $\delta$  2.45, 2.90, 3.02) auf, die den verschiedenen Acetyl-Gruppen entsprechen. Das Signal des *N*-Phenylkerns ist gegenüber **8** erwartungsgemäß nach höherem Feld verlagert ( $\delta$  7.8  $\rightarrow$  7.1).

**12** besitzt die gleiche Oxydationsstufe wie **8**. Nur ist bei **12** die Cyclohexendion-(1.4)-Struktur (Diimin-Form) von **8** durch eine „Hydrochinon-Struktur“ vom 3-Amino-carbazol-Typ ersetzt. Das „Halbchinon“ **8** geht anscheinend nur unter Zwang (Acetylierung) in das weniger flexible vollaromatische 4.4'-Bicarbazolyl-System von **12** über.

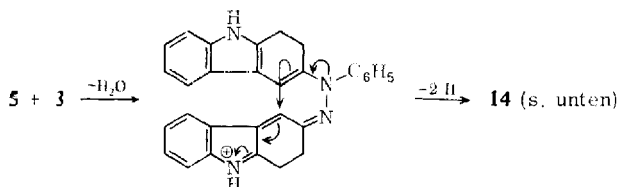
Zwischenstufe bei der Bildung von **12** könnte ein unter 1.6-Addition von Wasserstoff gebildetes cyclisches 1.4-Diamino-butadien sein, das in dieser Form acetyliert, dann aber durch Luftsauerstoff zum „*p*-Phenylendiamin“ dehydriert statt weiter reduziert wird. Die im Endergebnis mit der Bildung von **12** vollzogene Wasserstoffverschiebung an **8** ist möglicherweise der zur Bildung von 3-Amino-carbazol (**1**) aus 3-Phenylhydrazono-tetrahydrocarbazol **5** führenden analog, wenn man annimmt, daß die Wasserstoffatome der beiden Methylen-Gruppen von **5** zur reduktiven Spaltung der NN-Bindung von **5** Verwendung finden (Bildung von **1** und Anilin).

Das UV-Spektrum von **12** bestätigt mit seiner starken Blauverschiebung gegenüber dem Spektrum von **8** (560  $\rightarrow$  405 m $\mu$ ; vgl. Abbild. 3) sowie mit seiner vermehrten Aromaten-Feinstruktur den Bicarbazolyl-Charakter des Acetyl-Derivats. Daß hingegen die Dehydrierung von **8** zu **9** mit keiner zusätzlichen Aromatisierung verbunden ist, ist dem UV-Spektrum von **9** zu entnehmen (Abbild. 1).

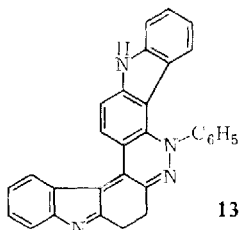
Insgesamt lassen die vorstehenden Befunde hinsichtlich der Konstitution von **8** auf die Anwesenheit eines Carbazol-Systems und mit Sicherheit auf die Anwesenheit einer *N*-Phenylgruppe sowie einer verküpbaren, chinon- oder indigoähnlichen Teilstruktur schließen, an der zwei Stickstoffatome beteiligt sind. Wegen der Bildungsweise (Fischer-Reaktion) und der besonderen Rolle des 3-Phenylhydrazono-tetrahydrocarbazols **5** als Zwischenstufe hatten wir an den Chromophor A gedacht, der, mit **B** tautomer, durch die Addition eines Carbazol-Systems zu einer Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (**8**) ergänzt wird.



Tatsächlich besteht die Möglichkeit, daß **5** mit seinem Hydrolyseprodukt **3** unter Ketonammoniak-Bildung, Wasserabspaltung und Cinnolin-Ringschluß (Dehydrierung durch das Phenylhydrazin-Kation?) reagiert. Man käme so zu dem labilen, autoxydablen, dem Leukoindigo vergleichbaren **8**-Dihydroderivat (**14**), das leicht in **8** übergeht.

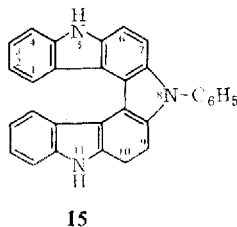
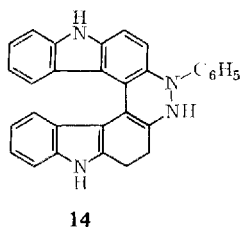


Es wäre allerdings auch denkbar, daß zwei Moleküle **5** je in 4-Stellung dehydrierend verknüpft werden und dann Phenylhydrazin eliminiert wird. Hingegen ist eine Reaktion der Carbonyl-Funktion von **3** mit der 4-Methylen-Gruppe von **5** nicht anzunehmen, da dann das Isomere **13** resultieren würde, dem der Helicen-Charakter (s. unten) fehlt.



### Katalytische Hydrierung der Base **8** zu **15** und gelbes Nebenprodukt **6**

Die Cinnolin-Struktur von **8** folgt auch aus dem Verhalten bei der katalytischen Hydrierung. In Methanol an Palladium/Kohle als Katalysator nimmt **8** unter Aufhellung nach Gelb zunächst nur 1 Mol Wasserstoff auf. Bei der Aufarbeitung wird durch Autoxydation jedoch sofort wieder **8** zurückgebildet. Hydriert man aber lange genug, so wird über die Dihydrostufe **14** hinaus ein zweites Mol Wasserstoff addiert und zu 60% die gelbe, blau fluoreszierende Verbindung **15** gebildet. Sie enthält ein Stickstoffatom weniger als **8** und kommt in der für Cinnoline typischen Weise<sup>6)</sup> durch reduktive Desaminierung und Indolringschluß zustande.

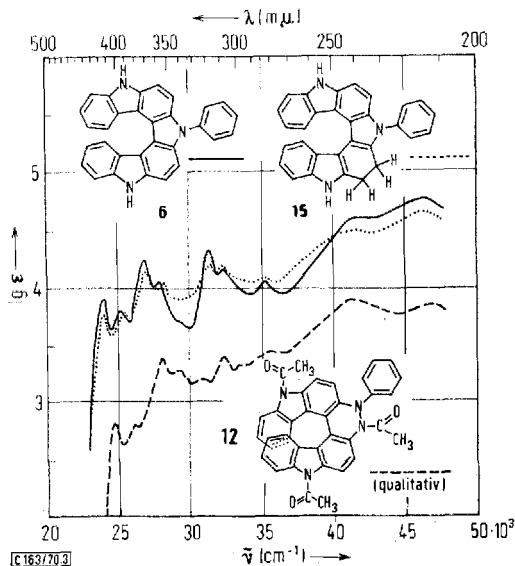


Das NMR-Spektrum von **15** deutet mit einem breiten Signal bei  $\delta$  2.9 auf die Anwesenheit aliphatischer Protonen und mit einem Dublett bei  $\delta$  8.0 ( $J = 8$  Hz) auf die Anwesenheit eines der beiden in 6- und 7-Stellung des Carbazol-Systems befindlichen Wasserstoffatome hin. Das Massenspektrum bestätigt mit  $m/e$  423/100% das Mole-

<sup>6)</sup> L. S. Besford und J. M. Bruce, J. chem. Soc. [London] **1964**, 4037. Vgl. auch Th. L. Jacobs, Heterocyclic Compounds (R. C. Elderfield), Bd. 6, S. 159, J. Wiley & Sons, New York 1957; M. Tišler und B. Stanovnik, Advances in Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky und A. J. Boulton), Bd. 9, S. 315, Academic Press, New York 1968.

kulargewicht. Das Molekül-Ion von **15** ist äußerst stabil; abgesehen vom ( $M-2$ )-Ion treten Spaltstücke nur mit geringer Häufigkeit (weniger als 5%) auf. Allein die Ionen  $m/e$  343 und 344 ( $M-H_2$ ,  $-C_6H_5$ ) und die den genannten Bruchstücken entsprechenden doppelt geladenen Ionen erreichen eine Häufigkeit von 20–25%.

Dem Hydrierungsprodukt **15** nahe verwandt ist das aus dem gelben Vorlauf bei der Chromatographie von **8** isolierte, stickstoffverbrückte Bicarbazolyl **6**. Die ebenfalls gelbe, blau fluoreszierende Verbindung zeigt ein sehr ähnliches UV-Spektrum wie **15** und wie das Triacetyl-Derivat **12** (Abbild. 3). Das NMR-Spektrum (Deuteriochloroform mit wenig Deuteriodimethylsulfoxid) läßt aliphatische Protonen vermissen, zeigt jedoch zwei NH-Gruppen an (breites Signal bei  $\delta$  11.25). Das Massenspektrum bestätigt die Formel  $C_{30}H_{19}N_3$  ( $m/e$  421/100%; 420/16%) und die Anwesenheit eines leicht eliminierbaren Phenylkerns ( $m/e$  343/12%), wobei der Übergang 420  $\rightarrow$  343 mit  $m^*/e$  280.1 belegt ist. Auch bei **6** erreicht die Intensität der meisten Signale kaum 5%. Nur die Ionen  $m/e$  421<sup>++</sup> und 343<sup>++</sup> zeigen eine etwas größere Häufigkeit (14 bzw. 20%). Das Massenspektrum von **15** stimmt übrigens zunehmend mit demjenigen von **6** überein, wenn man das Spektrum ein und derselben Probe wiederholt mißt (Dehydrierungsschritt **15**  $\rightarrow$  **6**).



Abbild. 3. Absorptionsspektrum (in Methanol) von helicenartigem Diindolo-carbazol **6** (—), seinem Dihydroderivat **15** (····) und dem triacetylierten Pyridazino-dicarbazol **12** (- - - -) (bei **12** nur relative Extinktionen)

Die Bildung von **6** scheint die Annahme<sup>6)</sup> zu bestätigen, daß Indole aus Dihydrocinnolininen unter Hydrolyse einer Azomethin-Doppelbindung gebildet werden. Denn da **6** kaum basisch ist, sollte **6** nicht als Sulfat dem **8**-Sulfat beigemischt sein, sondern allenfalls als freie „Base“. Ein solche sollte aber bei der Chloroform-Extraktion zusammen mit 3-Hydroxy-carbazol und dem jeweiligen Pyrazolo-carbazol (**2** bzw. **7**)

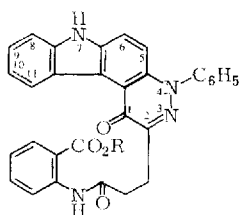


entfernt werden. Tatsächlich ist der Chloroformauszug jedoch frei von **6**. Erst bei der Einwirkung von Natriumhydroxid auf das schwerlösliche rotbraune Sulfat wird **6** neben **8** gebildet<sup>6a)</sup>.

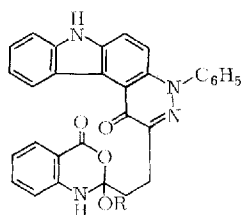
### Ringöffnung und Abbau von **8** mit alkalischem Wasserstoffperoxid

Ähnlich wie bei den Pyrazolo-carbazolen **7**<sup>2)</sup> führt auch bei **8** die Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxid zu wertvollen Hinweisen auf die Konstitution. Läßt man **8** in äthanolischer Lösung mehrere Stunden bei 50° mit Wasserstoffperoxid/Natriumhydroxid reagieren, so läßt sich aus der nunmehr gelben Lösung beim Aufarbeiten mit Chloroform je eine gelbe Base und Säure gewinnen (Ausb. 1 bzw. 20%).

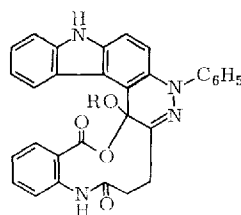
Das in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung lösliche Hauptprodukt ist die unter Ringsprengung gebildete Carbonsäure **16a**, die dem NMR-Spektrum nach auch in der Lactofform **17a** vorliegen könnte, wenn man zwei Einprotonen-Singulets bei  $\delta$  11.3 und 12.6 je einer NH-Funktion und ein breites Signal bei  $\delta$  5.8 einer nicht carboxylartig gebundenen OH-Gruppe zuordnet. Eine Lactofform **18a** hingegen ist nach dem IR-Spektrum aus-



**16a:** R = H  
**b:** R = CH<sub>3</sub>



**17a:** R = H  
**b:** R = CH<sub>3</sub>



**18a:** R = H  
**b:** R = CH<sub>3</sub>

zuschließen, da dieses wie bei allen nachstehend aufgeführten Oxydationsprodukten die charakteristische Cinnolon-(4)-Carbonylbande um 1600/cm zeigt<sup>7)</sup>. Auch sprechen zwei Zweiprotonen-Triplets des NMR-Spektrums ( $\delta$  2.9 und 3.4) nicht nur für die Anwesenheit der für **8** charakteristischen Methylen-Gruppen, sondern auch mehr oder weniger für deren freie Drehbarkeit, was besser mit der ringoffenen Form **16a** (**17a**) als mit **18a** vereinbar ist<sup>8)</sup>.

Die als das Anthranilat einer Oxo-pyridazino[3.4-c]carbazolyl-propionsäure oder als analoges Indolo-cinnolon-Derivat anzusprechende Verbindung (UV: Abbild. 1) liefert mit Diazomethan einen neutralen Monomethylester (**16b**). Das NMR-Spektrum von **16b** in Deuteriochloroform mit 20% (**16a**: 30%) Deuterodimethylsulfoxid zeigt wie bei **16a** zwei NH-Gruppen ( $\delta$  11.1 und 11.2) sowie statt des Hydroxyls eine Methoxy-Gruppe ( $\delta$  3.79) an. Der NH-Shift nach höherem Feld bestätigt, daß kein in-

<sup>6a)</sup> Möglicherweise entsteht **6** auch als Nebenprodukt bei der unter stärker alkalischen Bedingungen erfolgenden Dehydrierung von **8** zu **9**; jedoch ist die Bildung von **6** hierbei noch nicht nachgewiesen. Auch ist an eine Bildung von **6** aus **3** und dem im Reaktionsgemisch vorhandenen Anilin zu denken.

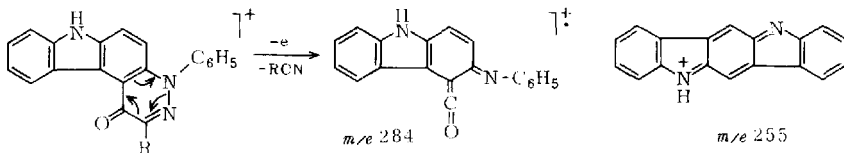
<sup>7)</sup> Lit.-Angabe: 1610/cm; vgl. S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] 1957, 4874.

<sup>8)</sup> **17a** könnte übrigens durchaus verd. Säuren beständig sein, wenn man das Verhalten der eine ähnlich abgewandelte Orthocarbonsäure-Teilstruktur enthaltenden Mutterkorn-Alkaloide berücksichtigt. Vgl. A. Stoll, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (L. Zechmeister), Bd. 9, S. 146, Springer-Verlag, Wien 1952.

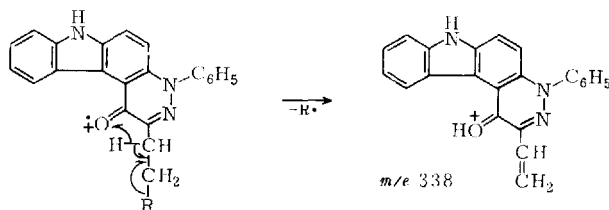
neres Salz mehr vorliegt, die Lösbarkeit nur eines der beiden NH-Signale mit  $D_2O$ , daß die dem anderen Signal entsprechende NH-Funktion einer Amid-Gruppe angehören könnte.

Die gegenüber **16a** kaum veränderten Aromaten-Signale lassen sich im Doppelresonanz-Versuch aufschlüsseln (vgl. Abbild. 2b). Bei tieferem Feld als dem des Fünfprotonen-Phenyl-Signals sind vier Einprotonen-Dubletts (vier AB-Systemen entsprechend) je mit *o*-Kopplung (8 Hz) zu beobachten ( $\delta$  9.85, 8.70, 7.96 und 7.33). Sie zeigen mit Ausnahme des am wenigsten verschobenen Dubletts die für eine zusätzliche *m*-Kopplung typische Feinaufspaltung. Durch Doppelresonanz lassen sich jedem dieser AB-Teilsysteme bei höherem Feld (rechts vom Phenyl-Signal) Partner zuordnen (vgl. Abbild. 2b). Das feinstrukturlose Dublett bei  $\delta$  7.73 entspricht zusammen mit demjenigen bei  $\delta$  7.13 den Protonen in 5- und 6-Stellung des Indolo-cinnolin-Gerüsts, während das Dublett bei tiefstem Feld ( $\delta$  9.85) 11-H und die beiden dazwischen liegenden Dubletts dem Anthranilsäure-Ring, nämlich dem der Carboxy- und NH-Gruppe benachbarten Wasserstoffatom entsprechen. Die beiden restlichen Anthranilsäure-Protonen absorbieren bei höherem Feld ( $\delta \sim 7.0$ ), während die Signale der analogen Carbazol-Protonen mehr im Bereich der Phenyl-Absorption zu suchen sind (9-H bei etwa 7.3 ppm).

Die Anthranilsäure-Teilstruktur von **16a** wird vom Massenspektrum in bekannter Weise bestätigt. **16a** läßt sich offensichtlich nicht unzersetzt verdampfen. Im Spektrum tritt nur ein Ion auf, das der Abspaltung von Wasser entspricht<sup>9)</sup>. Trotzdem lassen sich auch aus dem Spektrum des Dehydratisierungsprodukts wichtige Strukturmerkmale entnehmen. Für den Carbazolteil des Moleküls sind die Ionen der Masse 284 ( $C_{19}H_{12}N_2O$ ) und 338 ( $C_{22}H_{16}N_3O$ ) typisch. Das Ion der Masse 284 entsteht auf folgende Weise:

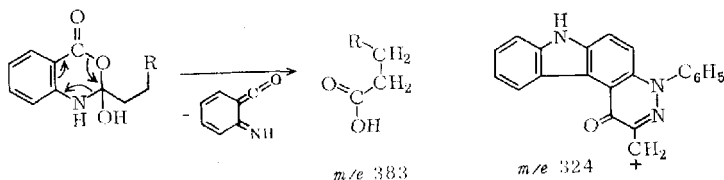


Durch CO- bzw. (CHO $\cdot$ )-Eliminierung werden daraus die Schlüsselbruchstücke der Masse 256 bzw. 255 ( $255: C_{18}H_{11}N_2$ ). Die Übergänge  $338 \rightarrow 284 \rightarrow 255/256$  sind durch metastabile Ionen belegt. Das Ion der Masse 338 läßt erkennen, daß das Carbazolringsystem über eine  $-H_2C-CH_2-$ Brücke mit dem Anthranilsäureteil verknüpft ist: Offenbar erfolgt zuerst eine Wasserstoff-Übertragung zur Carbonyl-Gruppe, woran sich die Eliminierung des Anthranilsäureteils anschließt:



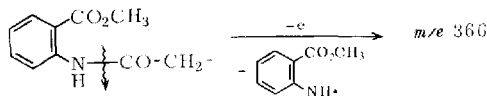
<sup>9)</sup> Vgl. etwa K. Biemann, *Angew. Chem.* **74**, 102 (1962).

Das Ion der Masse 383 ( $C_{23}H_{17}N_3O_3$ )<sup>10)</sup> ließe sich aus Molekülen der Struktur **17a** durch Eliminierung des Anthranilsäureteils in folgender Weise ableiten:

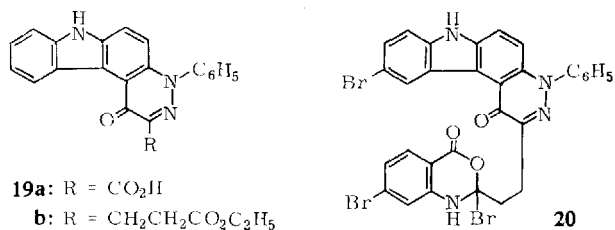


Das entsprechende Gegen-Ion der Masse 119 (Anthranil) wird mit nur geringer Intensität gebildet. Auch entsteht ein Ion der Masse 324.

Im Gegensatz zu **16a** zeigt der Methylester **16b** intensive Molekül-Ionen. Daneben tritt aber ein möglicherweise wie bei **16a** durch thermische Reaktion entstandenes Ion der Masse 484 auf. Die Schlüsselbruchstücke der Massen 338, 284, 255 und 119 sind wie in der Säure **16a** Hauptabbauprodukte. Das Spaltstück der Masse 366 ist als Verlust des Anthranilsäurerestes zu deuten:



Auch die Dehydroverbindung **9** reagiert mit Wasserstoffperoxid, diesmal jedoch unter Abbau zur Säure **19a**.



Im Massenspektrum treten als Bruchstücke gleicher Intensität ( $\sim 100\%$ ) das Molekül-Ion und das durch Decarboxylierung gebildete Fragment ( $m/e$  355 bzw. 311) sowie die oben formulierten Ionen  $m/e$  284/72% und 255/97% hervor, die auch in dieser Reihenfolge gebildet werden (metastabile Ionen). Das IR-Spektrum von **19a** zeigt statt der Carbonyl-Absorption von **16a** und **b** ( $\sim 1685/cm$ ) eine solche bei  $1726/cm$  (CO<sub>2</sub>H) und eine wesentlich schwächere Absorption im  $8\mu$ -Bereich (keine Lactol-Struktur). Auch die Cinnolon-Bande bei  $1600/cm$  ist weniger intensiv. Das gegenüber **16a** geringfügig veränderte UV-Spektrum (vgl. Versuchsteil) bestätigt Formel **19a**.

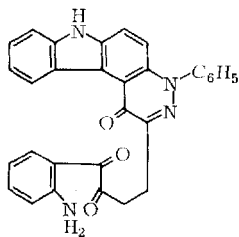
Aufschlußreich ist außer dem oxydativen auch der durch Spaltung der Amidbindung mit äthanolischer Salzsäure herbeigeführte Abbau von **16a**. Unter Elimi-

<sup>10)</sup> Intensitäten der Ionen  $m/e$  484: 70, 467 ( $C_{30}H_{19}N_4O_2$ ): 10, 383: 42, 284: 100, 256: 40 und 255: 88%.

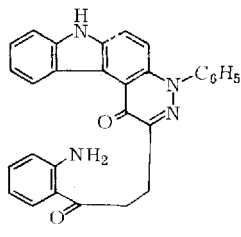
nierung von Anthranilsäure entsteht der Propionsäure-äthylester **19b**, der den gleichen Indolo-cinnolon-Chromophor wie **16a**, **b**, **19a** enthält (gleiches UV-Spektrum; vgl. Abbild. 1). Das Massenspektrum (Hochauflösung) bestätigt die Bruttoformel sowie den Verlust einer Äthyl-, Äthoxyl- und Äthoxycarbonyl-Gruppe ( $m/e$  411, 382, 366 und 338), wobei sich nachfolgend mit  $m/e$  284 und 255 der gleiche Zerfall wie bei **16a**, **b**, **19a** anzeigt. Auch das NMR-Spektrum beweist die Propionester-Struktur und außerdem mit dem bereits diskutierten AB-System die Gegenwart der Aromatenprotonen in 5- und 6-Stellung. Die bei **16b** (Abbild. 2b) getroffene Zuordnung der Aromaten-Signale wird durch das Fehlen der beiden mittleren jener vier Dubletts (im Spektrum links vom Phenyl-Signal) ebenfalls gestützt.

Bei der Bromierung liefert **16a** ein Tribrom-Derivat ( $m/e$  723), dessen Massenspektrum unter anderem das Ion  $C_{30}H_{17}Br_2N_4O_3$  ( $m/e$  641) anzeigt (Hochauflösung). Im NMR-Spektrum fehlt das OH-Signal von **16a**, so daß die OH-Gruppe durch Brom ersetzt sein kann. Da das Signal des bei tiefstem Feld ( $\delta$  9.85) ansprechenden Carbazol-Prottons statt der *o*- nur noch eine *m*-Kopplung (2 Hz) aufweist, ist der Carbazolring in *p*-Stellung zum Stickstoff bromiert. Von den dem Anthranilsäurekern zuzuordnenden Dubletts bei  $\delta$  8.0 und 8.7 (vgl. Abbild. 2b, Doppelresonanzversuche) zeigt dasjenige bei  $\delta$  8.7 keine Feinaufspaltung mehr, so daß die Bromierung des Anthranilsäure-Ringes in *m*-Stellung zum Stickstoff erfolgt sein muß. Da das IR-Spektrum außer einer Carbonyl-Doppelbande bei 1695/1672 noch die Cinnolon-Bande bei 1587/cm enthält und auch das UV-Spektrum den Cinnolon-Chromophor verrät, besitzt das Bromierungsprodukt die von **17a** abgeleitete Konstitution **20**.

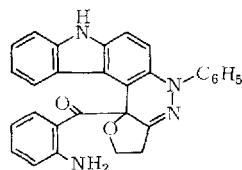
Das schon erwähnte, bei der Oxydation von **8** zu **16a** anfallende basische Nebenprodukt,  $C_{29}H_{22}N_4O_2$ , enthält eine diazotierbare prim. Aminogruppe (IR: 3290/cm; NMR:  $\delta$  6.6 [2], mit  $D_2O$  löschbar) und eine phenyloge Carbonamid-Gruppe (scharfes IR-Signal bei 1637 und breites um 1575/cm). Da die Methylen-Signale des NMR-Spektrums bei  $\delta$  3.4 (Triplet) zusammenfallen, ist die dem Cinnolonkern entferntere Methylen-Gruppe stärker als bei **16a**, **b** und **19b** entschirmt, so daß eine angegliederte Carbonyl-Funktion nicht mehr amid- oder esterartig gebunden vorliegen sollte. Wir haben daher an die über die Zwischenstufe **21** unter Decarboxylierung gebildete Keto-base **22** oder an den Äther **23** gedacht. Das UV-Spektrum der gegenüber Mineralsäuren stabilen Verbindung bestätigt die Cinnolon-Struktur ebenso wie das NMR-Spektrum (Indol-NH bei  $\delta$  11.25, Aromaten-Dublett bei 9.85); das gleiche gilt auch für das Massenspektrum ( $m/e$  458/20%, 338/100%, 284, 255, 120; Hochauflösung).



21



22



23

## Die Helicen-Struktur von **8** (**9**, **12**; **6** und **15**)

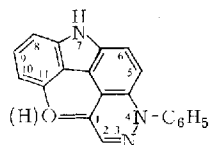
Insgesamt bestätigt die Oxydation mit Wasserstoffperoxid die für **8** angenommene Konstitution und schließt die isomere **8a** mit zwei vollaromatischen Carbazol-Systemen aus. Dieser Schluß läßt sich auch vom Reaktionsverlauf her ziehen. Greift doch das Oxydationsmittel wie bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen an der Doppelbindung des zentralen, aliphatischen Ringes an, die reaktiver als irgendeine der heteroaromatischen Doppelbindungen ist.

Im Modell sind die sieben Ringe von **8** nicht koplanar. Die endständigen Ringe überlappen helicentartig. Diese Schlußfolgerung läßt sich noch mit folgenden Argumenten belegen:

1. Der Bevorzugung der Form **8** gegenüber **8a**. Jene Form ist flexibler als **8a** und der in Kauf genommene Verlust an Aromatisierungsenergie wird, zumindest teilweise, durch den Gewinn an Konformationsenergie aufgewogen. Dies wird im Experiment besonders deutlich bei der Autoxydation der Leukoform **14** zu **8** statt **8a**.
2. Dem Vergleich des NMR-Spektrums von **8** (**9**, **12**; **6** und **15**) mit dem NMR-Spektrum der nicht mehr als Helicene anzusprechenden Ringöffnungs- und Abbauprodukte von **8** sowie mit den NMR-Spektren der bekannten isocyclischen Helicene.
3. Der partiellen Spaltung von **8** und **12** in optische Antipoden.

Obwohl die unerwartete Bevorzugung einer „halbchinoiden“ Teilstruktur mit  $sp^3$ -Kohlenstoffatomen gegenüber der entsprechenden aromatischen von vornherein auf Besonderheiten in der Energiebilanz des Moleküls schließen ließ, wurden wir auf das Vorliegen einer Helicen-Struktur zunächst nur durch den Unterschied aufmerksam, der so sinnfälligerweise zwischen dem NMR-Spektrum der Ausgangsverbindungen und dem der Oxydationsprodukte besteht.

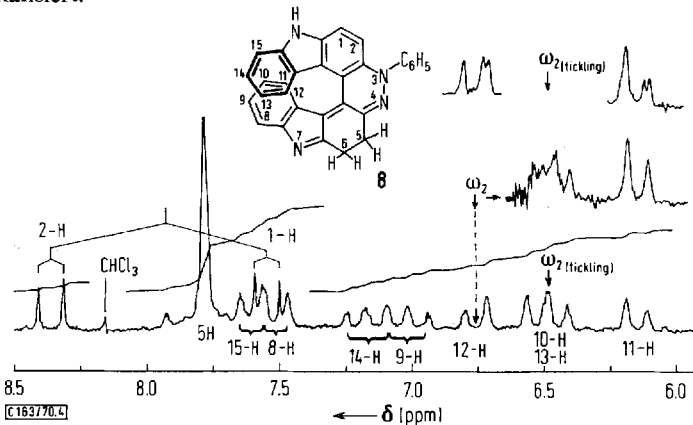
Während die Aromaten-Signale der Helicene (**8**, **9**) zwischen  $\delta$  etwa 6.0 und 8.5 anzutreffen sind (**15** und **6**: 6.5–8.0), konzentrieren sich die Signale der Oxydationsprodukte meist auf den Bereich von  $\delta$  7.0–8.0, wobei aber als Besonderheit jenes Einprotonen-Dublett bei  $\delta$  9.85 hinzutritt (Abbild. 2b). Dieser letztgenannte Befund entspricht der bekannten Entschirmung bei mehrkernigen Aromaten mit einer *peri*-ständigen Carbonyl-Funktion<sup>11)</sup>, einem Effekt, der im vorliegenden Fall ungewöhnlich stark ausgeprägt ist (paramagnetische Verschiebung im Betrag von fast 2 ppm gegenüber Carbazol). Als Ursache ist die allen oben beschriebenen Indolo-cinnolon-Derivaten gemeinsame räumliche Nähe des Wasserstoffatoms an C-11 und des Car-



<sup>11)</sup> R. H. Martin, N. Defay und F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron* [London] **20**, 1505 (1964). Vgl. auch W. Nagata, T. Terasawa und K. Tori, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3746 (1964); L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 207, Pergamon Press, Oxford 1969.

bonylsauerstoffs an C-1 anzusprechen. Im Modell überdecken sich diese beiden Atome vollständig, so daß auch die vier Ringe des Indolo-cinnolon-Systems sicher nicht koplanar sind<sup>12)</sup>.

Im Gegensatz zu den Oxydationsprodukten absorbieren die Helicene (**8**, **9**, **12**) bei höherem Feld, nämlich bereits bei  $\delta$  6.1–6.6 (vgl. Abbild. 4), was nur durch eine Überlappung oder mindestens Wechselwirkung zwischen den endständigen Ringen erklärt werden kann. Beim Heteroheptahelicen **8** ist das am stärksten abgeschirmte Wasserstoffatom dasjenige an C-11. Dann folgen als weniger abgeschirmt die Protonen an C-10 und C-13 (zwei weitgehend, aber nicht vollständig sich überdeckende Einprotonen-Triplets) und schließlich das Proton an C-12. Den Beweis für den Tripletts-Charakter des Zweiprotonen-Signals liefert das 220-MHz-Spektrum, das zwei sich überlagernde AB-Systeme ausschließt. Die Zuordnung der beiden Einprotonen-Dubletts zu C-11 (höheres Feld) und C-12 statt umgekehrt treffen wir auf Grund der beim Dehydrierungsprodukt **9** (als Perchlorat) zu beobachtenden paramagnetischen Verschiebung von  $\delta$  6.12 nach etwa 6.60 (scharfes Vierprotonen-Multipllett), die nur beim C-11-, nicht aber C-12-Proton als Folge der neuen  $sp^2$ -Hybridisierung so ausgeprägt sein sollte<sup>12a)</sup>. Das nach tieferem Feld sich anschließende „Quintett“ von **8** (Abbild. 4) wird von zwei sich teilweise überlappenden Einprotonen-Triplets gebildet (220-MHz-Spektrum), die den Protonen an C-9 und C-14 entsprechen. Dann folgen im Spektrum noch die erwarteten beiden Dubletts für 8-H und 15-H (im 100-MHz-Spektrum als „Tripletts“; vgl. Abbild. 4). Die zugehörigen Wasserstoffatome sind in dem nicht mehr sich überdeckenden Bereich der beiden endständigen Benzolringe des Helicen-Gerüsts lokalisiert.



Abbild. 4. 100-MHz-NMR-Spektrum (Aromatenbereich) von **8**-Perchlorat (in Deuteriochloroform/Hexadeuterodimethylsulfoxid).  $\omega_2$ : Position der Einstrahlung im Doppelresonanz-Versuch

<sup>12)</sup> Vgl. in diesem Zusammenhang die mangelnde Koplanarität bereits bei dem sauerstofffreien, ebenfalls tetracyclischen Benzo[c]phenanthren: F. H. Herbstein und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] 1954, 3302; M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 477, John Wiley & Sons, New York 1956.

<sup>12a)</sup> Vgl. die entsprechende Verschiebung ( $\delta$  7.8  $\rightarrow$  8.5) bei den Pyrazolo-carbazolen als Folge der Dehydrierung, I. c. 2).

Dem Dreiding-Modell und NMR-Spektrum nach nimmt das Heptahelicen **8** (**9**) hinsichtlich der Überlappung der endständigen Ringe eine Mittelstellung zwischen dem bekannten isocyclischen Hexa- und Heptahelicen<sup>13-16</sup>) ein, Verbindungen, bei denen es entweder nur zu einer gegenseitigen Abstoßung (bzw. Behinderung durch die übergreifenden CH-Bindungen) oder zu einer vollständigen Überlappung der endständigen Ringe kommt. Immerhin erreicht die Abschirmung in unserem Fall mit  $\delta$  6.1 bis 6.5 (für C-11, C-10 und C-13) größenordnungsmäßig den beim isocyclischen Heptahelicen beobachteten Wert<sup>17)</sup>.

Das Besondere am Helicen **8** scheint uns mehr noch als die Anwesenheit von Heteroatomen die Anwesenheit von in die Helix eingelagerten  $sp^3$ -Zentren zu sein; denn alle bisher bekannten Helicene sind vollaromatisch. Nach dem Modell hat die Helix von **8** einen vergleichsweise hohen Gang (sie „klafft“ mit einem Winkel von etwa  $20-30^\circ$ ), der aber nicht fixiert, sondern in Abhängigkeit von der Konformation des die Methylen-Gruppen enthaltenden Ringes variabel ist. Es besteht jedenfalls eine wechselseitige Beziehung zwischen dem Winkel (Ganghöhe), den die Helix bildet (Scheitelpunkt des Winkels im Bereich der Pyridazin-Struktur) und der Mobilität der  $sp^3$ -Zentren. Tatsächlich ist diese eingeschränkt: Der Halbsessel des hydroaromatischen Ringes läßt sich nicht „umklappen“; denn die Helicen-Struktur wirkt hier als Konformationsbarriere.

Bei der vollaromatischen Verbindung **12** ist die Beweglichkeit aufgehoben. Die endständigen Ringe sind mehr oder weniger aufeinander gepreßt, wobei C-10 und C-13 schon ziemlich nahe dem Mittelpunkt des darüber und darunter befindlichen Ringes zu liegen kommen, also nahe dem Bereich, von dem die stärkste Abschirmung ausgeht. Entsprechend gibt **12** ein Zweiprotonen-Triplett bei  $\delta$  6.6, dem sich die übrigen Signale nach tieferem Feld hin anschließen. Auch beim Dehydrierungsprodukt **9** (Perchlorat) ist die Helix ähnlich eingeebnet, was in dem schon erwähnten, zugleich auf eine verbesserte Symmetrie hinweisenden singulettartigen Vierprotonen-„Quartett“ bei  $\delta$  6.6 zum Ausdruck kommt (Protonen an C-10 bis C-13).

Bei dem gelben, symmetrischen Diindolo-*N*-phenyl-carbazol **6** und seinem Dihydroderivat **15** zeigt das NMR-Spektrum (Deuteriochloroform/Dimethylsulfoxid) als Aromaten-Signal bei höchstem Feld ein Zweiprotonen-Triplett bei  $\delta$  6.75, das, die Symmetrie des Moleküls bestätigend, wahrscheinlich den Protonen an C-2 und C-14 zuzuordnen ist, die hier offenbar eine Sonderstellung einnehmen; denn die übrigen Aromaten-Signale sind in einem Multiplett bei  $\delta$  7.1–8.0 konzentriert. **6** dürfte,

13) M. S. Newman und D. Lednicer, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4765 (1956).

14) R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbecke und J. J. Schuster, Tetrahedron [London] **25**, 4985 (1969).

15) M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski und R. H. Martin, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 743.

16) J. H. Brewster, Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger, E. L. Eliel), Bd. 2, S. 40, Interscience Publisher, New York 1967.

17) Zum Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf das NMR-Spektrum von Helicenen vgl. R. H. Martin und Mitarbb.<sup>14)</sup> sowie R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard und D. Bogaert-Verhoogen, Tetrahedron [London], Suppl. 8, Teil 1, S. 181 (1967); Ch. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

obwohl noch immer ein Heptahelicen, insofern mehr dem isocyclischen Hexahelicen ähneln, als die Helix bei **6** quer zur Achsenrichtung aufgeweitet ist und es nicht mehr zur Überlappung der endständigen Ringe kommt<sup>14)</sup>.

Verbindung **6**, die durch ihre Symmetrie ausgezeichnet ist, interessiert auch im Hinblick auf die kürzlich von *Wynberg*<sup>18)</sup> aufgefundenen Schwefelanalogen. In diesen Heterohexahelicen sind zwei (drei) Thiophen- und vier (drei) Benzolringe alternierend verknüpft, wobei aber, auch dem NMR-Spektrum nach, nicht die Symmetrie von **6** erreicht wird. — Da das NMR-Spektrum des Dihydroderivats **15** demjenigen von **6** bezüglich der Signal-Positionen ähnelt und nur eine stärkere Feinstruktur aufweist, scheint sich an der Schraubenstruktur des Moleküls als Folge der Hydrierung nur wenig zu ändern. Dies gilt analog auch für **8** und **9**.

Obwohl somit die Helicen-Struktur der Pyridazino-dicarbazole und Diindolocarbazole bereits als gesichert erscheinen durfte, war als weiterer Beweis für eine derartige Struktur eine zumindest partielle Zerlegung in optische Antipoden erwünscht. Da die Zerlegung von **8** über Salze mit optisch aktiven Säuren in Vorversuchen nicht gelang, außerdem die polarimetrischen Messungen wegen der tiefen Färbung von **8** erschwert sind, wurde eine Trennung bei dem gelben Acetyl-Derivat **12** durch Chromatographieren seiner Benzollösung an Acetylcellulose angestrebt (vgl. Versuchs-*teil*)<sup>19)</sup>. Die mit Benzol gewonnenen Eluate wurden eingedampft und die Drehung der Rückstände in Chloroform gemessen. Tatsächlich wurde eine kontinuierliche Änderung des Drehwertes  $[\alpha]_{546}$  von  $-3.6$  nach  $+6.2^\circ$  beobachtet, ein Befund, der die vermutete Chiralität von **12** experimentell beweist. Auch die nicht acetylierte Verbindung **8** wurde an Acetylcellulose geringfügig gespalten, wobei die Drehung nach Reduktion mit Dithionit gemessen wurde.

Wir hatten ursprünglich gehofft, durch Verseifung des Triacetyl-Derivats **12** noch zu der mit **8** isomeren aromatischen Verbindung **8a** zu gelangen, um an Hand der physikalischen Daten (etwa auch des Dipolmoments) vergleichende Angaben über die einschlägigen Energieparameter und gegebenenfalls die optische Stabilität der Antipoden machen zu können<sup>20)</sup>. Bei der Verseifung von **12** in heißem verd. Äthanol oder *n*-Butanol mit Schwefel- oder Salzsäure weisen die sofortige Rotfärbung und das UV-Spektrum jedoch auf die Rückbildung von **8** statt auf die Bildung von **8a** hin. Verbindung **8a**, die gelb sein sollte, scheint somit in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten nicht zugänglich zu sein.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die gewährten Beihilfen, so auch für das *L. V.* zugesprochene Stipendium. Der Firma *Varian AG.*, Zürich, besonders den Herren Dr. *U. Scheidegger*, Dr. *A. Dieffenbacher* und *J. Märki*, haben wir für NMR-Doppelresonanz-Messungen zu danken, den *Farbenfabriken Bayer* und *Farbwerken Hoechst* für die Aufnahme von Massenspektren. Herr Dr. *W. Brügel*, *Badische Anilin- & Soda-Fabrik*, hat uns dankenswerterweise zu den 220-MHz-Spektren verholfen.

<sup>18)</sup> *H. Wynberg* und *M. B. Groen*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5339 (1968); *Chem. Commun.* **1969**, 964.

<sup>19)</sup> *A. Lüttringhaus* und *H.-J. Rosenbaum*, unveröffentlicht.

<sup>20)</sup> Vgl. etwa die Bestimmung der experimentellen und theoretischen Resonanzenergie mit und ohne Berücksichtigung der Überlappung bei höher anellierten Aromaten: *F. H. Herbststein* und *G. M. J. Schmidt*, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 3302.



## Beschreibung der Versuche<sup>21)</sup>

3-Phenyl-3.5.6.16-tetrahydro-pyridazino[3.4-c : 6.5-c']dicarbazol (8) und 8-Phenyl-8.11-dihydro-5H-diindolo[2.3-c : 3'.2'-g]carbazol (6): Das durch Umsetzung von Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazon mit  $n$   $H_2SO_4$  in 70proz. Äthanol und Aufarbeiten mit Wasser gewonnene rotbraune Hauptprodukt<sup>2)</sup> erweist sich nach Extrahieren mit alkoholfreiem Chloroform als das Sulfat eines Basengemischs. Dieses löst sich mäßig in Äthanol, ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln schwer bis sehr schwer löslich und läßt sich als solches zunächst nicht zur Kristallisation bringen.

*Überführung in die freien Basen:* 22.0 g trockenes, mit Chloroform extrahiertes Sulfat werden im Mörser zu einem rotbraunen Pulver zerrieben und 10 Min. mit 400 ccm Äthanol gekocht (Rückfluß). Die rotbraune Lösung versetzt man dann mit 2.5 g Natriumhydroxid in 10 ccm Wasser, kocht kurz weiter (~1 Min.) und filtriert die nun blauviolette, noch heiße Lösung in eine Lösung von 20 g Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser. Der Filterrückstand wird erneut mit 300 ccm heißem Äthanol ausgezogen und der Extrakt wieder in die vorgelegte Natronlauge filtriert. Man rührt kräftig durch und versetzt dann ein einem Guß mit 1.5–2 l Wasser. Das nun ausgefallene flockige Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vak.-Exsikkator (Phosphorpentoxid) getrocknet: ~15 g rotvioletttes Basengemisch; etwa 5 g rotbraunes Sulfat bleiben ungelöst auf dem Filter zurück.

5.0 g des so erhaltenen Rohprodukts verrührt man in der Reibschale mit 100 ccm dest. Chloroform (annähernd alkoholfrei) und chromatographiert die filtrierte Lösung an Aluminiumoxid (nach Brockmann; Akt.-St. II–III; in Chloroform eingeschlammte Säulenfüllung 3 × 30 cm). Der Filterrückstand wird erneut in der Reibschale gepulvert, mit 100 ccm Chloroform durchgearbeitet und durch das schon benutzte Filter auf die Säule filtriert. Man wiederholt die Operation mit insgesamt 400–500 ccm dest. Chloroform. Ein nun noch vorhandener Filterrückstand besteht aus dem obigen Sulfat und kann wie dieses mit Natriumhydroxid in die Base übergeführt werden.

Beim Eluieren mit dest. Chloroform (insgesamt ~1 l) löst sich aus der zuoberst befindlichen, fast schwarzen Zone eine gelbe Zone ab. Sie enthält, solange noch keine Fluoreszenz erkennbar ist, Reste der zuvor unvollständig extrahierten Pyrazolo-carbazole (Typ 7). Das entsprechende Eluat kann verworfen werden. Als bald beginnt das gelbe Eluat jedoch blau zu fluoreszieren. Man fängt es solange auf, bis ein rosa Ring am unteren Ende der Säule erscheint. Der nach Eindampfen der fluoreszierenden Lösung gewonnene bräunlichgelbe Rückstand geht mit Äthanol (starke Fluoreszenz) in 10–20 mg gelbe Prismen, 6, vom Schmp. 377° über.

$C_{30}H_{19}N_3$  (421.5) Ber. C 85.48 H 4.54 N 9.97  
Gef. C 85.48, 84.70 H 4.38, 4.63 N 10.10, 9.50

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 419 (3.90), 400 (3.80), 375 (4.23), 360 (4.04), 320 (4.30), 310 (4.17), 285 (4.06), 235–240 (4.59), 216  $\mu\mu$  (4.75) (vgl. Abbild. 3).

IR: 3367 (NH), 1600 (nur mäßig starke Doppelbande; Phenylindol), 1495, 1418, 1325, 791, 742 und 728 sowie 695/cm (mono-, o-disubstit. und tetrasubstit. Benzolring).

Das Eluat der nun folgenden rosafarbenen Zone wird verworfen. Erst die anschließend mit einem Gemisch (1 : 1) von dest. und käuflichem, mit Äthanol stabilisiertem Chloroform

<sup>21)</sup> Die Schmelzpunkte, im Metallblock bestimmt, sind unkorrigiert. Zur Analyse wurden die Substanzen im allgemeinen ohne Bestimmung des Gewichtsverlusts i. Vak. getrocknet; bei Angabe nur einer Dezimalen im C- und N-Wert handelt es sich um die Ultramikroanalyse nach *Walisch*. — Hinsichtlich der Bedingungen und technischen Einzelheiten bei der Aufnahme der Spektren vgl. die vorstehende Mitteilung<sup>2)</sup>. Die Mol.-Gewichte wurden massenspektrometrisch bestimmt.

(womit die Elution beschleunigt wird) eluierte intensiv rotviolette Lösung wird wieder verwertet. Nachdem insgesamt 0.75 – 1 l dieses Lösungsmittelgemischs die Säule passiert haben, hellt sich das Eluat deutlich auf und nimmt eine mehr blauviolette Färbung an. Durch Eindampfen der intensiv rotvioletten Fraktionen i. Vak. gewinnt man ein dunkles Kristallisat mit metallischem, grünlichgelbem Oberflächenglanz. Aufkochen mit 10 ccm Äthanol, Kristallisierenlassen im Eisschrank (1 Tag), Absaugen und Waschen mit Äther liefern bis zu 1.5 g schon weitgehend reine Base **8**; nochmals aus Äthanol umgelöst, rotviolette Rauten mit metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 272°. Löslich in Äthanol, Aceton, Chloroform, mäßig löslich in Benzol, unlöslich in Benzin und Petroläther.

$C_{30}H_{20}N_4$  (436.5) Ber. C 82.54 H 4.62 N 12.84 Gef. C 82.25 H 4.44 N 12.68

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 560 (4.35), 415 (3.83), 357 (4.07), 268 (4.56) und 216  $m\mu$  (4.74). Nach Zusatz von 2n  $H_2SO_4$  zur methanolischen Lösung bleibt das Spektrum unverändert. Nach Zusatz von 2n NaOH: 562 (4.37), 372 (3.80), 261 (4.42), 217  $m\mu$  (4.58).

IR: 3356, sechs äquidistante Banden zunehmender Intensität von 1613 (schwach) bis 1486 (stark); 1435, 1344 und 1316, 1181 sowie sieben relativ schwache Banden von 803–697 mit Schwerpunkt bei 752/cm.

Beim weiteren Umkristallisieren aus Äthanol wird **8** zunehmend schwerer löslich, wobei die Kristalle ihren Oberflächenglanz verlieren. Der Schmp. steigt auf etwa 330–340° an, ohne daß sich das IR-Spektrum ändert. Auch aus Aceton läßt sich **8** umkristallisieren (Kristall-Aceton!).

**8-Perchlorat:** Im Fall einer unvollkommenen chromatographischen Abtrennung von **8** gelingt dessen Reinigung noch nachträglich über das Perchlorat. Man löst 1.5 g chromatographisch gewonnenes rohes **8** in 40 ccm heißem Äthanol unter Zusatz von 1.5 ccm konz. *Perchlorsäure*, versetzt nach Filtrieren und Erkaltenlassen der Lösung unter Anreiben langsam mit 70 ccm Äther, läßt dann  $\frac{1}{2}$  – 1 Stde. stehen, versetzt erneut mit 70 ccm Äther und beläßt über Nacht im Kühlschrank. Absaugen und Waschen mit Äther liefert bis zu 0.9 g kupferfarbene Nadelchen, die zur Analyse noch dreimal aus Äthanol/Äther unter nachträglichem Perchlorsäure-Zusatz umgelöst werden. Sintern und Verfärbung bei 238°, Aufschäumen gegen 260°.

$C_{30}H_{21}N_4]ClO_4$  (644.1) Ber. C 67.20 H 3.94 Cl 6.60 N 10.44  
Gef. C 67.15 H 4.20 Cl 6.39 N 10.20

Nach dem Ultramikroverfahren wurden zusätzlich sehr genaue H-Analysen erhalten (H 4.01, 3.93), jedoch um 0.6–0.7% zu tiefe C- und N-Werte.

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 560 (4.33), 415 (3.81), 355 (3.98), 268 (4.52) und 216  $m\mu$  (4.54).

IR: 3226, Dreifachbande bei 1587 (schwach); im übrigen etwa gleiche Banden wie bei **8** mit Schwerpunkten bei 1464, 1183 und 741/cm.

**8-Hydrochlorid:** Die mit 15 ccm Wasser verdünnte Lösung von 0.1 g **8-Perchlorat** in 25 ccm Äthanol filtriert man über einen Chlor-Ionen-Austauscher (Dowex 50; Säulenfüllung  $1 \times 15$  cm), dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um: Rote Rhomboeder, die ab 252° sintern, jedoch nicht unter 340° schmelzen.

$C_{30}H_{21}N_4]Cl$  (472.9) Ber. C 76.18 H 4.48 Cl 7.50 N 11.85  
Gef. C 75.30 H 4.56 Cl 8.36 N 11.60

Die Analysensubstanz enthielt offenbar noch einen geringen Halogen-Überschuß.

IR: Wie beim Perchlorat.

Das Hydrochlorid läßt sich aus dem Perchlorat auch dadurch gewinnen, daß man die Lösung von 100 mg in 10 ccm Äthanol nach Zusatz von 10 ccm konz. *Salzsäure* und 3 ccm Wasser über Nacht kocht. Die unter diesen Bedingungen offenbar stabile Verbindung **8** scheidet sich beim Erkalten in Form ihres *Hydrochlorids* ab (Kristallform, Schmp., Analyse).

*Freie Base 8 aus dem Perchlorat:* Man erwärmt 0.30 g **8-Perchlorat** mit 30 ccm Äthanol, versetzt mit 10 ccm 2*n* NaOH (Farbumschlag nach Dunkelblau), läßt sofort auf 100 ccm Chloroform fließen (Scheidetrichter), schüttelt durch, versetzt mit 200 ccm Wasser und schüttelt erneut. Man wäscht die abgetrennte rotviolette Chloroformschicht dann mehrmals mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft sie i. Vak. ein. Der Rückstand geht aus Äthanol in goldgelb glänzende Rhomboeder vom Zers.-P. 272° über (Analyse); Ausb. 95%.

*3-Phenyl-3,16-dihydro-pyridazino[3,4-c:6,5-c']dicarbazol (9):* Die Lösung von 0.30 g **8-Perchlorat** in 45 ccm heißem Äthanol hält man nach Zusatz von 2.0 g *Kaliumhydroxid* in 7.5 ccm Wasser über Nacht im Sieden (Farbumschlag über Blau nach Grün). Nach dem Erkalten wird mit 150 ccm Äther verdünnt und nach Zusatz von 100 ccm Wasser durchgeschüttelt. Man extrahiert weiter mit Äther, vereinigt die blauen Auszüge, wäscht sie mit Wasser und trocknet (Natriumsulfat). Eindampfen i. Vak. liefert 0.15 g dunkelblauen Rückstand, aus Äthanol Nadeln mit schwachem Kupferglanz. Schmp. oberhalb von 350°.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (434.5) Ber. C 82.93 H 4.18 N 12.90 Gef. C 82.65 H 4.47 N 12.68

Massenspektrum: Molekül-Peak 434,149; ber. 434,153.

UV: λ<sub>max</sub> (lg ε) 530 (4.17), 365 (4.36), 330 (4.28), 277 (4.62), 221 mμ (4.83) (vgl. Abbild. 1). Zusatz von 2*n* NaOH wirkt bathochrom: 578 mμ (4.27).

IR: Statt der unsymmetrisch nach 1480/cm hin an Intensität zunehmenden Bandengruppe von **8** (6–7 μ-Bereich) zwei etwa gleich starke Doppelbanden bei 1563 und 1488 (mit Trabanten); 1366 (intensive Doppelbande), 1183, 1105/cm sowie zahlreiche Banden im γ-Schwingungsbereich.

Das **9-Perchlorat** gewinnt man aus der Lösung von 70 mg **9** in 20 ccm Äthanol, die 1 ccm konz. *Perchlorsäure* enthalten (Farbumschlag nach Rot). Man engt i. Vak. teilweise ein und läßt nach Zusatz von wenig Äther (3 ccm) über Nacht stehen. Die abgeschiedenen roten Nadeln kristallisiert man aus Äthanol um. Schmp. nicht unter 360°.

C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (534.9) Ber. C 67.35 H 3.58 N 10.47  
Gef. C 67.41, 67.27 H 3.94, 3.83 N 10.37

UV: λ<sub>max</sub> (lg ε) 529 (4.27), 365 (4.22), 330 (4.24), 277 (4.50), 220 mμ (4.71).

IR: Nicht so bandenreich wie das Spektrum der freien Base, Schwerpunkte bei 1582, 1370 sowie Gruppen von Banden bei 893, 807, 747 und 695/cm.

*Reduktion von 8 und 9 mit Dithionit:* Zur siedenden Lösung von 0.50 g **8** und 2.0 g *Natriumhydroxid* in 30 ccm Äthanol tropft man langsam eine konz. Lösung von *Natriumdithionit* (Farbumschlag nach Gelb). Beim Aufarbeiten an der Luft (Rotviolett-färbung) erhält man jedoch wieder **8**. — **9** zeigt die gleichen Farbeffekte.

Auch von *Kalium-nitrosodisulfonat* wird **8** zu **9** dehydriert: 0.20 g **8-Perchlorat** in 100 ccm Aceton versetzt man mit der Lösung von 1.0 g des Oxydationsmittels und 1.0 g *Natriumacetat* in 100 ccm Wasser. Nach 1 Stde. wird mit weiteren 50 ccm Wasser verdünnt und über Nacht stehengelassen. Man saugt die dann ausgefallenen roten Flocken ab, engt die Mutterlauge auf 20 ccm ein, saugt erneut ab, löst die vereinigten Produkte in 30 ccm heißem Äthanol, versetzt mit 10 ccm 2*n* NaOH und extrahiert mit 100 ccm Chloroform nach vorherigem Verdünnen mit 100 ccm Wasser. Wiederholte Chloroform-Extraktion, Waschen der vereinigten

Auszüge mit Wasser, Trocknen und Eindampfen ergeben 120 mg rohes **9**, aus Äthanol (4 ×) dunkelblaue, metallisch glänzende Nadeln, die erst oberhalb von 350° schmelzen.

$C_{30}H_{18}N_4$  (434.5) Ber. C 82.93 H 4.18 Gef. C 82.70 H 4.07

Nach UV-, IR- und Massenspektrum identisch mit der durch Autoxydation gewonnenen Verbindung **9**.

*Acetylierung von 8 zu 3-Phenyl-4,7,16-triacetyl-3,4,7,16-tetrahydro-pyridazino[3,4-c:6,5-c']-dicarbazol (12)*: Man hält die Mischung von 0.20 g **8**, 1.5 g Zinkstaub, 0.5 g Natriumacetat und 20 ccm Acetanhydrid 12 Stdn. im Sieden (Farbumschlag nach Gelb bereits nach einigen Min.). Nach Filtrieren und Durcharbeiten des Zink- und Acetat-Rückstands mit 10 ccm Äthanol (2 ×) bringt man die vereinigten Filtrate i. Vak. bei 50–60° zur Trockne, nimmt das zurückgebliebene gelbe Harz mit 30 ccm Chloroform und 30 ccm Wasser auf, trennt die gelbe Chloroformschicht ab und dampft sie nach wiederholtem Waschen mit Wasser ein. Der so gewonnene gelbe Lack wird bei mehrfachem Durcharbeiten mit 2–3 ccm Äthanol und Eindampfen allmählich fest, so daß er abgesaugt werden kann: 0.13 g rohes **12**, das in Chloroform leicht, in Äthanol sehr schwer löslich, am besten aus einem Chloroform/Äthanol-Gemisch (schwach blaue Fluoreszenz) umkristallisiert wird: Zarte gelbe Nadeln, die nach Sintern ab 330° um 340° schmelzen.

$C_{36}H_{26}N_4O_3$  (562.3) Ber. C 76.85 H 4.66 N 9.96  
Gef. C 76.60 H 4.63 N 9.56 Mol.-Gew. 562

UV (wegen geringer Löslichkeit in Chloroform):  $\lambda_{\max}$  405, 383, 357, 344, 325, 309, 300, 280, 242, 313 m $\mu$ . (vgl. Abbild. 3; relative Extinktionen).

IR: 1692, 1429, 1370, 1290, 1015, 800 und 752/cm.

*Katalytische Hydrierung von 8 zu 8-Phenyl-8,9,10,11-tetrahydro-5H-dindolo[2,3 c:3',2'-g]-carbazol (15)*: Die mit 20 ccm Wasser und 250 mg 10proz. Palladium/Kohle versetzte Lösung von 218 mg (0.5 mMol) **8** in 250 ccm Methanol nimmt beim Schütteln mit Wasserstoff innerhalb von 5/4 Stdn. 1 Mol-Äquiv. H<sub>2</sub> auf (Aufhellung nach Gelb). Da die Lösung beim Öffnen des Hydriergefäßes sofort wieder rot wird (Autoxydation), läßt man weitere 24 Stdn. hydrieren (Aufnahme eines zweiten Mol-Äquiv.). Die nach Filtrieren grünblau fluoreszierende Lösung wird i. Vak. eingedampft und der graue Rückstand (175 mg) in 40 ccm Chloroform (mit 1% Äthanol) aufgenommen. Man chromatographiert dann an Aluminiumoxid nach Brockmann (Füllung 1.5 × 10 cm), wobei eine rote Verunreinigung am oberen Ende der Säule haften bleibt. Das mit mehr Chloroform gewonnene gelbgrüne Eluat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Äthanol angerieben. Man saugt das gelbe Produkt ab (125 mg, 60%), das aus Äthanol (blaue Fluoreszenz) in derbe gelbe Nadeln vom Schmp. 330–335° übergeht.

$C_{30}H_{21}N_3$  (423.5) Ber. C 85.08 H 5.00 N 9.92  
Gef. C 84.60 H 4.81 N 9.80 Mol.-Gew. 423

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 417 (3.75), 395 (3.80), 372 (4.14), 354 (4.04), 318 (4.20), 310 (4.19), 295–300 (4.07, Schulter), 285 (4.09), 240 (4.50), 215 m $\mu$ . (4.65) (vgl. Abbild. 3).

IR: 3390, 1667, 1605 (Doppelbande), 1497, 1425, 1326, Bandengruppen bei 794, 749 und 700/cm.

*Oxydation von 8 mit alkalischem Wasserstoffperoxid zum Anthranilsäure-Derivat 16a (17a) sowie zur Base 22 (23)*: 200 mg **8**, in 200 ccm heißem Methanol gelöst, versetzt man bei 50° mit 50 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid und 10 ccm 2n NaOH, hält das schäumende Gemisch 5 Stdn. bei 50–52° und dann über Nacht bei Raumtemperatur. Die nun rötlichgelbe Lösung wird i. Vak. bei 35° eingengt, bis eine deutliche Trübung auftritt, mit 200 ccm Wasser ver-

dünnt und mit Chloroform (4 × 150 ccm) extrahiert. Den blaßvioletten Auszug dampft man i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 20 ccm dest. Chloroform auf und chromatographiert die Lösung an Aluminiumoxid (Säulenfüllung 1 × 10 cm). Man entfernt so eine rote Verunreinigung und erhält mit mehr dest. Chloroform ein gelbes Eluat, dessen Abdampfrückstand mit 1–2 Tropfen Äthanol in 2 mg hellgelbe Nadelchen (**22** oder **23**) vom Schmp. 256–257° (aus Äthanol) übergeht. Wegen der geringen Ausb. werden die Produkte mehrerer Ansätze vereinigt.

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (458.2) Ber. C 75.96 H 4.84 N 12.22

Gef. C 75.4, 75.6 H 4.78, 4.92 N 12.4, 11.9 Mol.-Gew. 458

Diazotierung und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol liefern einen orangeroten Farbstoff. Nach 12stdg. Kochen mit 0.4*n* äthanolischer Salzsäure wird nur wieder Ausgangsmaterial vom Schmp. 256–257° gefaßt.

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 400 (3.98, Schulter), 360 (4.02), 312 (4.24), 282 (4.02), 240–245 (4.30, Schulter), 220 m $\mu$  (4.58). Zusatz von 2*n* HCl ändert das Spektrum nur wenig; außer einer andeutungsweise vermehrten Feinstruktur ist bei 235 m $\mu$  (4.23) ein Maximum vorhanden (bei Base hier Minimum).

IR: 3290, 1637, 1575 (sehr stark, mit Trabanten), 1486, 1449, 749 und 695/cm.

Die gelbe, mit Chloroform extrahierte wäßrige Lösung wird mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert (Trübung) und erneut ausgezogen. Man gewinnt so ein gelbes Harz, das mit 1 ccm Äthanol und nachträglich 5 ccm Äther kristallisiert: 50–60 mg 1-Oxo-2-[2-(2-carboxy-phenylcarbamoyl)-äthyl]-4-phenyl-4.7-dihydro-1*H*-pyridazino[3.4-*c*]carbazol (**16a**) oder 1-Oxo-2-[2-(2-hydroxy-4-oxo-1.2-dihydro-4*H*-[3.1]benzoxazinyl-(2))-äthyl]-4-phenyl-4.7-dihydro-1*H*-pyridazino[3.4-*c*]carbazol (**17a**). Die nach Umlösen aus Methanol gewonnenen langen gelben Nadeln vom Schmp. 170° (Aufschäumen) enthalten 1 Mol Kristall-Methanol; ebenso verhält sich das aus Chloroform gewonnene, stäbchenförmig kristallisierte Produkt vom gleichen Schmp. Beide Modifikationen sind natriumcarbonat- und hydrogencarbonatlöslich.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>OH (534.5) Ber. C 69.65 H 4.90 N 10.48 Gef. C 69.6 H 4.78 N 10.3

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · CHCl<sub>3</sub> (621.9) Ber. C 59.8 H 3.70 N 9.03 Gef. C 59.7 H 3.62 N 8.9

Statt des erwarteten Mol.-Gewichts der kristallösungsmittelfreien Verbindung (502) wird massenspektroskopisch als Ion höchster Masse *m/e* 484 gefunden.

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 398 (4.06), 384 (4.07), 362 (4.04), 314 (4.57), 283 (4.29), 244 (4.63), 223 m $\mu$  (4.70); ebenso nach NaOH-Zusatz (vgl. Abbild. 1).

IR: 3226 (breit, OH), 1675, 1587 (mit Trabanten), 1242 (Doppelbande) 800, 758 (mit Trabanten), 700/cm.

Methylester **16b** (**17b**): 50 mg **16a** in 20 ccm Äthanol versetzt man mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Am nächsten Morgen gewinnt man durch Eindampfen und Anreiben mit Äthanol 40 mg **16b**, aus Äthanol derbe gelbe Kristalle vom Schmp. 219°.

C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (516.5) Ber. C 72.08 H 4.68 N 10.85

Gef. C 72.0 H 4.78 N 10.5 Mol.-Gew. 516

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 400 (4.11), 382 (4.12), 362 (4.10), 314 (4.60), 283 (4.32), 241 (4.70), 223 m $\mu$  (4.78).

IR: 3333, 1695, 1597, 1267 und je Doppelbande bei 807 sowie 755; 700/cm.

Abbau von **16a** zu 1-Oxo-2-[2-äthoxycarbonyl-äthyl]-4-phenyl-4.7-dihydro-1*H*-pyridazino[3.4-*c*]carbazol (**19b**): Die Lösung von 50 mg **16a** in 15 ccm Äthanol hält man nach Zugabe

von 1 ccm konz. *Salzsäure* 6 Stdn. im Sieden, engt dann i. Vak. auf 2 ccm ein, verdünnt mit 5 ccm Wasser und extrahiert mit Chloroform. Dessen Abdampfrückstand (30 mg) geht aus Äthanol in gelbe Prismen des Esters **19b** vom Schmp. 205° über.

$C_{25}H_{21}N_3O_3$  (411.4) Ber. C 72.98 H 5.14 N 10.21 Gef. C 72.6 H 4.93 N 10.1

Massenspektrometrisch bestimmtes Mol.-Gewicht 411.1592, ber. 411.1582.

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 400 (4.10), 385 (4.11), 314 (4.49), 280 (4.25), 240 (4.54), 211 m $\mu$  (4.73).

IR: 3333, 1724, 1592 (mit Trabanten), 1495, 1460, 1376, 1170,  $\gamma$ -Schwingungsbereich wie bei **16a** und **b**.

*10-Brom-1-oxo-2-[2-(2,7-dibrom-4-oxo-1,2-dihydro-4H-[3,1]benzoxazinyl-(2))-äthyl]-4-phenyl-4,7-dihydro-1H-pyridazin[3,4-c]carbazol (20)*: Man tropft zur Lösung von 50 mg **16a** in 5 ccm Äthanol und 40 ccm Chloroform unter Eiskühlung 7 ccm der Lösung von 0.1 ccm *Brom* in 10 ccm Chloroform. Nach 3 Stdn. dampft man i. Vak. ein und gewinnt nach Anreiben mit Äthanol sowie Umkristallisieren 20 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 180° (aus Äthanol). Beilstein-Reaktion positiv.

$C_{30}H_{19}Br_3N_4O_3$  (723.2) Ber. C 49.82 H 2.65 N 7.76  
Gef. C 49.62 H 3.22 N 8.20 Mol.-Gew. 723

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 399 (3.94), 382 (3.97), 360 (3.99), 315 (4.45), 283 (4.21), 240 (4.50, Schulter), 220 m $\mu$  (4.80).

IR: 3448, 1695, 1672, 1587, 1250, 800, 769 (Doppelbande), 700/cm.

*Abbau von 9 zu 1-Oxo-4-phenyl-2-carboxy-4,7-dihydro-1H-pyridazin[3,4-c]carbazol (19a)*: 300 mg **8** in 50 ccm Äthanol kocht man 12 Stdn. mit 2.0 g *Kaliumhydroxid* in 5 ccm Wasser. Die so bereitete grüne Lösung von **9** versetzt man mit 150 ccm Äthanol und 50 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid*, wobei die Temp. kurz auf 70° ansteigt. Man hält dann 18 Stdn. bei etwa 50°, dampft die braungelbe Lösung i. Vak. bis zur beginnenden Trübung ein, verdünnt mit 50 ccm Wasser und zieht mit Chloroform aus. Während der rötliche Auszug nichts Definiertes ergab, lieferte die gelbe wäßrige Lösung nach Ansäuern mit 2*n*  $H_2SO_4$  (pH 3) mit Chloroform ein orangefarbenes Produkt, das mit 2 ccm Äthanol in 16 mg gelbe, in Äthanol schwerlösliche stäbchenförmige Kristalle der Säure **19a** überging. Schmp. 341° (aus Äthanol/Aceton, 1:1).

$C_{21}H_{13}N_3O_3$  (355.3) Ber. C 70.98 H 3.69 N 11.83  
Gef. C 70.3 H 4.02 N 11.2 Mol.-Gew. 355

Das Massenspektrum zeigt noch eine sehr schwache Spitze bei *m/e* 482, die auf die Anwesenheit einer Verbindung  $C_{30}H_{18}N_4O_3$  oder ihres Hydrats  $C_{30}H_{20}N_4O_4$  als Verunreinigung hindeuten könnte.

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 370–380 (3.82, Schulter), 330 (4.24), 280 (3.90, Schulter), 248 (4.30), 222 m $\mu$  (4.49).

IR: 3226, 1726, 1597 (mittelstarke Dreifachbande), 1481, 1370, 1285, ferner je eine Doppelbande bei 813, 783, 755 und 707/cm.

*N,N'-Di-[carbazolyl-(3)]-benzochinon-(1,4)-diimin (11)*: 560 mg ( $\frac{1}{2}$  mMol) *Cyclohexandion-(1,4)* und 1.82 mg (1 mMol) *3-Amino-carbazol* verschmilzt man im Reagenzglas während 5 Min. (Farbumschlag nach Dunkelbraun und Wasserabscheidung). Nach Erkalten wird das Produkt gepulvert, mit 20 ccm Wasser ausgekocht (5 Min.) und dann noch dreimal kurz mit je 20 ccm siedendem Äthanol ausgezogen, wobei jedesmal filtriert wird. Der so erhaltene

Filterrückstand, 500 mg graugelbe Schuppen von 1.4-Bis-[carbazolyl]-(3-amino)-benzol (**10**), wird aus sehr viel Aceton umkristallisiert. Schmp. oberhalb von 380°.

$C_{30}H_{22}N_4$  (438.5) Ber. C 82.16 H 5.06 N 12.78

Gef. C 81.3 H 5.09 N 12.3 Mol.-Gew. 438

IR: 3390 (NH), schwache Dreifachbande um 1605 (Indol), 1529, 1410, 1299, 1239, 810, 746 und 721/cm.

200 mg **10** werden unter heftigem Rühren in 100 ccm Aceton aufgeschlämmt. Man läßt dann die Hälfte der Lösung von 150 mg Natriumdichromat in 50 ccm Wasser und  $\frac{1}{2}$  ccm konz. Schwefelsäure innerhalb von 1 Stde. unter Rühren zutropfen (Farbumschlag von Dunkelgrün nach Tiefblau). Anschließend fügt man zu der Suspension unter weiterem Rühren 5 ccm 2n NaOH (Farbumschlag nach tief Rotviolett), läßt auf 200 ccm Chloroform fließen (Scheidetrichter), schüttelt kräftig durch und gibt zur besseren Abtrennung noch 100 ccm Wasser hinzu. Aus der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Chloroformlösung gewinnt man 190 mg **11**, die zur Entfernung brauner Verunreinigungen dreimal mit je 20 ccm Äthanol ausgekocht werden. Das zurückgebliebene, schwerlösliche rote Produkt geht mit sehr viel Aceton (Kochen unter Rückfluß) in Lösung. Nach starkem Einengen dunkelrote, mikroskopisch kleine Lanzetten mit Schmp. oberhalb von 370°.

$C_{30}H_{20}N_4$  (436.1) Ber. C 82.45 H 4.62 N 12.48 Gef. C 81.46 H 4.82 N 12.04

UV (Chloroform/Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 545 (4.25), 300 (4.63), 265 (4.52), 239 m $\mu$  (4.64); ebenso nach NaOH-Zusatz. Nach Ansäuern (HCl): 700 (4.24), 343 (4.15), 293 (4.40), 256 (4.48), 235 m $\mu$  (4.69).

IR: 3390 (NH), 1603 (mit Trabanten), 1466 (Doppelbande), 1239, 890, 851, 809, 746 (Doppelbande) und 720/cm.

*Versuche zur Racemat-Spaltung bei 8 und 12:* Eine Säulenfüllung (1.5  $\times$  80 cm) aus 50 g Acetylcellulose (Fa. Woelm, Eschwege)<sup>19)</sup>, über Nacht in 250 ccm wasserfreiem Benzol vorgequollen, wäscht man mit 150 ccm Benzol zum Absetzen des Adsorbens und beschickt dieses dann mit **8**. Dazu werden 100 mg **8** mit 100 ccm wasserfreiem Benzol aufgeköcht und nach Filtrieren chromatographiert. Man eluiert mit Benzol und fängt fortlaufende Fraktionen auf: Nach Eindampfen 9, 18, 51, 17 und 26 mg. Man löst jede Fraktion in 4 ccm Äthanol, erwärmt nach Zusatz von wenig Zinkstaub und Natriumdithionit bis zur Gelbfärbung und filtriert in eine 5-cm-Küvette. Die mit einem lichtelektrischen Polarimeter (Zeiss/Oberkochen) ermittelten Drehwerte zeigen in der obigen Reihenfolge den folgenden Gang:  
 $\alpha_{578}$ :  $\sim 0.0$ , +0.03, +0.02, +0.01,  $-0.07^\circ$ .

Da die geringen Beträge der in diesem Versuch ermittelten Drehwerte wenig aussagekräftig sind und mit einer Racemisierung bei der Bereitung der Leukoform gerechnet werden muß, haben wir eine analoge Racematspaltung an dem gelben Triacetyl-Derivat **12** versucht.

An einer 1 m hoch mit vorgequollener und mit 200 ccm Benzol nachgewaschener Acetylcellulose gefüllten Säule<sup>22)</sup> chromatographiert man die Lösung von 300 mg **12** in 25 ccm heißem Benzol und eluiert mit an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe I) entwässertem Benzol bei einer Tropfgeschwindigkeit von annähernd 80 Tropfen/Min. Die einzelnen Fraktionen werden so gewählt, daß sie mindestens 25 mg Substanz enthalten. Das Benzol wird i. Vak. bei 30–40° abgezogen und der gewogene Rückstand in 2 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst. Messung in 5-cm-Küvette bei der Wellenlänge 546 m $\mu$ :

<sup>22)</sup> Das wiederaufgefangene Benzol hinterließ nach Eindampfen 24 mg farblosen, optisch inaktiven Rückstand analog der Arbeitsvorschrift; vgl. I. c.<sup>19)</sup>.

Fraktion Nr.	ccm Eluat	mg Substanz	c g/100 ccm CHCl <sub>3</sub>	$\alpha_{546}^{\circ}$	$[\alpha]_{546}^{\circ}$
I	26.5	50	2.5	-0.045	-3.6
II	7	56	2.8	-0.025	-1.8
III	4	55	2.72	-0.015	-1.1
IV	3.5	57	2.85	-0.005	-0.035
V	5	75	3.75	$\pm 0.0$	$\pm 0$
VI	3.5	28	1.4	+0.015	+2.1
VII	7.5	28	1.4	+0.03	+4.3
VIII	21	26	1.3	+0.04	+6.2
IX	150	15	0.0	0.0*)	

\*) Von Substanz freies Eluat (nur Säulenmaterial).

[163/70]