

111. Benzo-dipyrrole IV. Ringschluss mit einem m-Phenylen-di-hydrizon

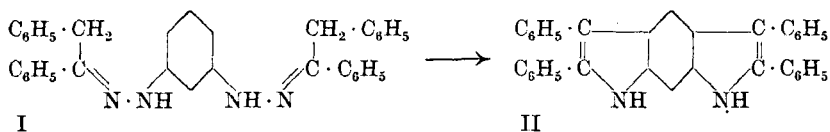
(24. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Charles Petitjean.

(10. VII. 36.)

Nachdem in früheren Mitteilungen²⁾ drei Methoden zur Darstellung von Derivaten des lin. m-Benzo-dipyrrols beschrieben worden sind, lag es nahe, auch die Verwendbarkeit der Indolsynthese von *E. Fischer* an zweiwertigen Ausgangsmaterialien zu prüfen. Das von *Wieland, Juchum und Maier*³⁾ dargestellte m-Phenylen-dihydrasin $m\text{-NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ wurde mit zwei Molekeln Desoxybenzoin zu Bis-desoxybenzoin-m-phenylen-dihydrizon (I) umgesetzt.

Beim Verschmelzen dieser Substanz mit Zinkchlorid tritt bei 130° eine spontane Reaktion unter starker Selbsterwärmung (bis auf 210°) ein, worauf nach Behandeln mit Wasser nur Harze erhalten werden. Wohl aber gelingt der Ringschluss durch kurzes Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure; es entsteht mit 50% Ausbeute das (bereits bekannte) Tetraphenyl-benzodipyrrol (II)⁴⁾. Daraus geht hervor, dass die *Fischer'sche* Indolsynthese bei Anwendung genügend substituierter Ketonkomponenten auch in dieser Reihe gelingt. Auch in andern Fällen treten die Doppel-hydrzone leicht in Reaktion, doch wurden dabei bisher keine krystallisierten Ringschlussprodukte erhalten, was wohl auf die Empfindlichkeit mancher Benzo-dipyrrole zurückzuführen ist.



Das Chlorostannat des m-Phenylen-dihydrasins ist durch die Arbeiten von *H. A. J. Schoutissen*⁵⁾ neuerdings leicht zugänglich geworden; es kann gleichfalls zur Darstellung der Aldehyd- und Keton-phenylen-dihydrzone dienen.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **19**, 439 (1936).

²⁾ Helv. **16**, 69 (1933); **18**, 613 (1935); **19**, 326 (1936).

³⁾ B. **64**, 2513 (1931).

⁴⁾ *Japp und Meldrum*, Soc. **75**, 1044 (1899). Die gleichfalls denkbare angulare Struktur erscheint nach den Arbeiten von *O. Dischendorfer* über die analogen Benzo-difurane unwahrscheinlich. Vgl. M. **62**, 263 (1933).

⁵⁾ R. **52**, 869 (1933); **54**, 253 (1935).

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von Hydrazin-pyrosulfit nach *Sabancjeff*¹⁾ sei ergänzend bemerkt, dass in eine Mischung von 20 g Hydrazinhydrat mit 10 cm³ Wasser eine Stunde lang Schwefeldioxyd in raschem Strome eingeleitet wird. Aus der gelben Lösung krystallisiert das Produkt nur teilweise aus; man setzt daher 100 cm³ Alkohol zu und kühlt mit einer Kältemischung, worauf man 39 g Hydrazin-pyrosulfit als weisse Krystallmasse absaugen kann. Das Präparat ist hygroskopisch und wird im Exsikkator aufbewahrt.

Die Darstellung von m-Phenylen-dihydrazin erfolgt nach den Angaben von *Wieland, Juchum* und *Maier*, wobei die Temperatur genau einzuhalten ist. Wir arbeiteten mit dem 1½-fachen des beschriebenen Ansatzes und krystallisierten das Produkt aus Alkohol (1 g: 11 cm³) um.

Bis-desoxybenzoin-m-phenylen-dihydrazon (I).

2 g m-Phenylen-dihydrazin werden in 20 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 8 g Desoxybenzoin versetzt und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei sich ein hellbräunlicher Niederschlag abscheidet, der nach Stehen im Eisschrank abgesaugt wird. Man löst die erhaltenen 4 g in 50 cm³ Essigester und versetzt mit der gleichen Menge heissen Alkohols, worauf die Substanz in feinen hellen, etwas rosa gefärbten Nadelchen auskrystallisiert. Smp. 164°; Reinausbeute 3,2 g.

3,310 mg Subst. gaben 10,030 mg CO₂ und 1,888 mg H₂O

3,124 mg Subst. gaben 0,311 cm³ N₂ (24,5°, 738 mm)

C₃₄H₃₀N₄ Ber. C 82,56 H 6,12 N 11,33%

Gef. „ 82,64 „ 6,38 „ 11,08%

Die Darstellung kann auch aus dem nach *H. A. J. Schoutissen* dargestellten Chlorostannat des m-Phenylen-dihydrazins²⁾ erfolgen, indem man 4,3 g des trockenen Komplexsalzes in 12 cm³ Wasser löst, 2 g kryst. Natriumacetat zugibt und mit einer Lösung von 5 g Desoxybenzoin in 12 cm³ Alkohol vier Stunden schüttelt. Das abgesaugte, noch zinnoxyd-haltige Produkt wird mit Essigester gelöst, filtriert und durch Zusatz von Alkohol wie oben zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 2,1 g oder 46% der Theorie.

Tetraphenyl-benzo-dipyrrol (II).

2 g Bis-desoxybenzoin-m-phenylen-dihydrazon werden in 20 cm³ kaltem absolutem Alkohol aufgeschlämmt und mit 1 g konz. Schwefelsäure versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbad und kocht fünf Minuten, wobei eine hellbraune Lösung entsteht, aus der sich schon

¹⁾ Z. anorg. Ch. 20, 21 (1899).

²⁾ Bei der Darstellung von reinem m-Phenylendiamin-dichlorhydrat aus rohem, technischem m-Phenylendiamin ist reichliche Verwendung von Tierkohle nützlich. 100 g technische Base werden mit 500 cm³ Wasser und 250 cm³ roher konz. Salzsäure in Gegenwart von 50 g Tierkohle eine halbe Stunde gekocht, heiss abgesaugt und zur Krystallisation eingedampft; Ausbeute 93%.

in der Wärme ein heller Körper absetzt. Nach Erkalten wird er abgesaugt; Ausbeute 1,1 g oder 59% d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol liegt der Smp. bei 279°. Die Substanz wurde durch die Mischprobe mit einem nach *Japp* und *Meldrum* dargestellten Präparat von Tetraphenyl-benzo-dipyrrol identifiziert.

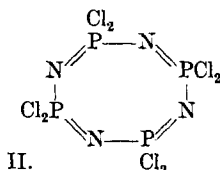
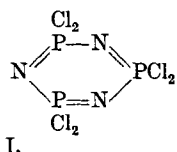
Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

112. Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique

par Kurt H. Meyer, W. Lotmar et G. W. Pankow.

(11. VII. 36.)

Il y a 40 ans, *Stokes*¹⁾ a découvert une substance singulière, formée par l'action de la chaleur sur les chlorures de phosphornitrile $(\text{PNCl}_2)_3$ et $(\text{PNCl}_2)_4$ (formules I et II), qui rappelle tout-à-fait le caoutchouc par ses propriétés d'élasticité.



Dans la suite, cette substance a été étudiée à plusieurs reprises, en particulier par *Schenck* et *Römer*²⁾ (1924). Tous les auteurs s'accordent à attribuer à ce produit un poids moléculaire très élevé, seul capable d'expliquer son insolubilité et son comportement à la chaleur. En effet, il supporte des températures très élevées sans fondre et sans se volatiliser.

Ses propriétés mécaniques ressemblent à s'y méprendre à celles du caoutchouc, et même un spécialiste commencera par croire qu'il s'agit de caoutchouc faiblement vulcanisé. Ce sont ces propriétés qui nous ont poussé à faire une étude de ce corps, comme suite de travaux exécutés précédemment dans notre laboratoire. Nous avons voulu vérifier en particulier si la théorie de l'élasticité telle qu'elle a été développée pour le caoutchouc³⁾, s'appliquait aussi au cas du chlorure de poly-phosphornitrile; en outre nous avons voulu voir si la ressemblance macroscopique s'accompagnait d'une analogie dans des propriétés plus intimes telles que par ex. les propriétés thermo-élastiques et roentgéno-graphiques⁴⁾.

¹⁾ Am. 17, 275 (1895); 18, 629 (1896); 19, 782 (1900).

²⁾ B. 57, 1343 (1924).

³⁾ K. H. Meyer, v. *Susich* et *Valkó*, Koll. Z. 59, 208 (1932); K. H. Meyer et C. *Ferri*, Helv. 18, 570 (1935).

⁴⁾ Notes préliminaires: C. R. Soc. Phys. Genève 52, 139 (1935); Arch. Gen. 17 (1935); Faraday 32, 148 (1936).