

cyclisiert und aufgearbeitet. Das reine Tetramethyl-picen kristallisierte aus Pyridin in Blättchen, die bei 400—401° (korr.) schmolzen.

4,500 mg Subst. gaben 15,38 mg CO₂ und 2,58 mg H₂O

C₂₈H₂₂ Ber. C 93,37 H 6,63%
 Gef. „ 93,20 „ 6,42%

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikrochem. Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
 Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

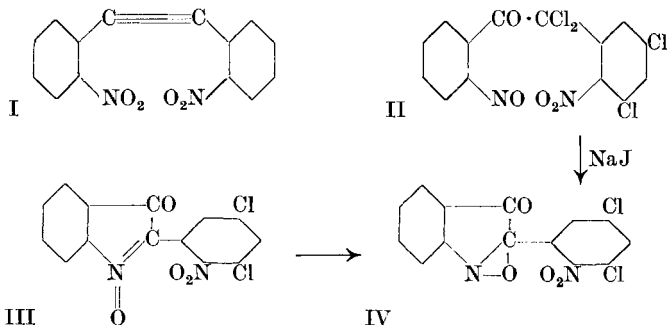
16. Darstellung eines chlorhaltigen Küpenfarbstoffs aus o, o'-Dinitro-tolan.

(37. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Hans Zaeslin.

(27. XII. 38.)

Vor kurzem wurde gezeigt²⁾, dass o, o'-Dinitro-tolan (I) bei Einwirkung einer kalten Lösung von Chlor in Chloroform in eine grüne kristallisierte Substanz übergeht, die sich als 2-Nitro-3,5-dichlor-2'-nitroso-benzil-dichlorid der Formel II erwies. Die Reaktion kommt durch unsymmetrische Addition einer Molekel Chlor an das eine Kohlenstoffatom der Acetylenbindung und Übergang eines Sauerstoffatoms von einer o-Nitrogruppe an das andere ungesättigte Kohlenstoffatom zustande. Zugleich treten zwei Chloratome als Substituenten in den einen Kern.



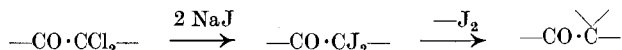
Die grüne Substanz (II) gibt nun eine sehr charakteristische und nahezu quantitativ verlaufende Reaktion mit Natriumjodid in Aceton, wobei zwei Atome Jod frei werden.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **21**, 1084 (1938).

²⁾ P. Ruggli, H. Zaeslin und F. Lang, Helv. **21**, 1240 (1938).

Dieselbe Reaktion tritt auch beim Behandeln des grünen Körpers mit Zinkstaub ein, ebenso bei monatelangem Lagern in gepulvertem Zustande unter langsamer Abgabe von Chlor. Auch bei Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin-chlorhydrat wurde sie beobachtet, wobei das abgespaltene Chlor den Alkohol zu Aldehyd dehydriert.

Solche Reaktionen mit Natriumjodid sind an einfachen Beispielen schon früher beobachtet worden¹⁾. Sie verlaufen in geeigneten Fällen²⁾ zunächst unter Ersatz beider Chloratome durch Jod, worauf das labile Dijodid sofort Jod abspaltet. In unserem Falle reagiert die Mittelgruppe nach folgendem Schema:

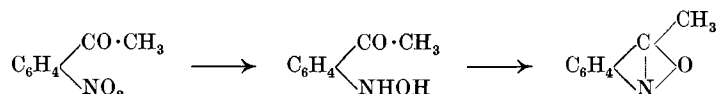


Es ist nun die Frage, wie sich der entstandene ungesättigte („zweiwertige“) Kohlenstoff stabilisiert. In manchen Fällen kann sich der Rest dimerisieren³⁾, in unserem Falle verläuft die Reaktion aber intramolekular, indem sich das ungesättigte Kohlenstoffatom an eine o-ständige Gruppe addiert, und zwar wird diejenige herangezogen, welche die Entstehung eines Fünfrings gestattet, nämlich die Nitrosogruppe.

Nach früheren Ergebnissen⁴⁾ hatten wir die Entstehung eines Isatogens (III) erwartet. Es entstand aber statt dessen ein Isomeres, ein Iso-isatogen, dem wir die Formel (IV) zuschreiben.

Unter Iso-isatogenen⁵⁾ verstehen wir Substanzen, die sich aus den tieffarbigem chinoiden Isatogenen durch eine Isomerisierung herstellen lassen; diese Umlagerung tritt beim Erhitzen mit alkoholischen Mineralsäuren ein. Die Iso-isatogene sind heller farbig. Wir haben seinerzeit für sie die alte *Baeyer'sche* Dreiring-Formel vorgeschlagen, auf die wir in der folgenden Arbeit noch zurückkommen.

Im vorliegenden Fall ist die Bildung des NOC-Dreirings vergleichbar mit der Darstellung von Methyl-anthranil nach *E. Bamberger* und *F. Elger*⁶⁾ durch Reduktion von o-Nitro-acetophenon, die über die Hydroxylamin-Stufe verläuft.



Auch die Bildung von Anthranil aus o-Azido-benzaldehyd unter Stickstoffabspaltung gehört hierher.

Zu dem Iso-isatogen (IV) muss ein echtes chinoides Isatogen (III) gehören. Letzteres ist uns durch einen Zufall in die Hände gekommen; es entsteht nämlich in kleiner Menge beim Chlorieren von o,o'-

¹⁾ *H. Finkelstein*, B. **43**, 1528, 1533 (1910).

²⁾ Der Geltungsbereich der Reaktion soll noch genauer geprüft werden.

³⁾ z. B. bei den Umsetzungen von Dibrom-malonester oder Benzophenon-chlorid mit Natriumjodid.

⁴⁾ *P. Ruggli, E. Caspar* und *B. Hegedüs*, Helv. **20**, 253 (1937).

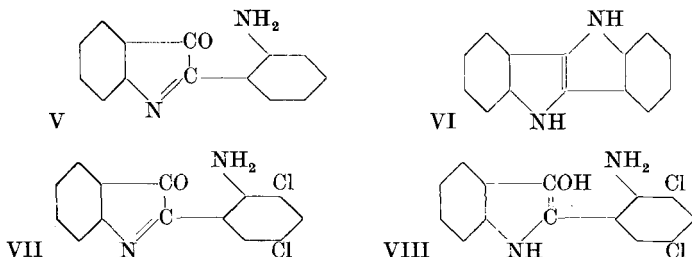
⁵⁾ *P. Ruggli* und Mitarbeiter B. **52**, 1 (1919); Helv. **4**, 626, 637 (1921); **6**, 594 (1923) und die folgende Mitteilung.

⁶⁾ B. **36**, 1612, 1613 (1903); dort frühere Literatur.

Dinitro-stilben im Licht einer Bogenlampe neben dem normalen nahezu farblosen Dinitro-stilben-dichlorid. Das Isatogen (III) bildet granatrote Krystalle und geht durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure glatt in das beschriebene Iso-isatogen (IV) über.

Die Reduktion des Iso-isatogens (IV) wurde mit verschiedenen Mitteln durchgeführt. Mit Zinn(II)-chlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff entsteht ein kanariengelber Körper der Formel $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$ vom Smp. $224-225^{\circ}$ und ein rotbrauner Körper der Formel $C_{14}H_8ON_2Cl_2$ vom Smp. 236° . Die Konstitution ist noch nicht gesichert, doch gehören diese Körper vielleicht der Dindol-Reihe an.

Wohl aber liess sich das Endprodukt der Reduktion aufklären, das aus dem gelben 224° -Körper durch Behandeln mit katalytisch erregtem Wasserstoff oder durch Reduktion mit Phenylhydrazin bzw. Zinkstaub und Eisessig erhalten wird. Unter Verbrauch von 6 Wasserstoffatomen entsteht eine Küpe, die nach Zusatz von Ammoniak an der Luft mit 31% Ausbeute einen in violett-schwarzen Nadeln krystallisierenden Küpenfarbstoff ausscheidet. Dieser hat die Formel $C_{14}H_8ON_2Cl_2$ und zeigt in seinen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit einem früher durch Reduktion von *o,o'*-Dinitro-benzil erhaltenen Küpenfarbstoff (V), dessen Konstitution seinerzeit¹⁾ durch Überführung seiner Küpe in Dindol (VI) bewiesen wurde. Der neue chlorhaltige Küpenfarbstoff ist ein Dichlor-Substitutionsprodukt des vorigen; es kommt ihm die Formel VII²⁾, seiner Küpe die Formel VIII zu. Er ist mit rotviolettem Dampf unzersetzt sublimierbar.



Schliesslich fanden wir, dass die beste Methode zur Darstellung des neuen chlorhaltigen Küpenfarbstoffs (2-Amino-3,5-dichlor-phenylindolon, VII) in der direkten katalytischen Hydrierung des grünen Körpers (II) besteht. Da die Reduktion bestimmt über das Iso-isatogen (IV) verläuft, ist es noch etwas vorteilhafter, letzteres zu hydrieren. Unter Verbrauch von 10 Wasserstoffatomen entsteht die gelbliche Küpe (VIII), die auf Zusatz von Ammoniak an der

¹⁾ P. Ruggli und H. Zaeslin, *Helv.* **18**, 845 (1935).

²⁾ Eine Dipol-artige Schreibweise wurde früher bereits diskutiert; *Helv.* **18**, 846 (1935).

Luft den Farbstoff (VII) mit 34% Ausbeute abscheidet. Entsprechend der Formel liessen sich nach *Zerewitinoff* 2 aktive Wasserstoffatome nachweisen. Die Ketonfunktion geht aus der Bildung eines Semicarbazons hervor.

Dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir verbindlichst für die Bewilligung von Mitteln.

Experimenteller Teil.

2-(2'-Nitro-3',5'-dichlor-phenyl)-isatogen (III).

Wenn man o,o'-Dinitro-stilben in Eisessig in der früher beschriebenen Weise¹⁾ im Licht einer Bogenlampe chloriert, erhält man in der Hauptsache das normale Dichlorid, d. h. das Additionsprodukt. Beim Umkrystallisieren lassen sich neben diesem fast farblosen Hauptprodukt rote Kryställchen isolieren, die schliesslich durch Auskochen mit Essigester völlig vom leichter löslichen Dichlorid befreit werden. Sie werden aus Benzol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen. Die Krystalle sind granatrot, als Pulver zinnoberrot; Smp. konstant bei 185—186⁰ 2). Besondere Versuche zeigten, dass dieses Isatogen nicht aus fertigem Dichlorid entsteht, sondern nur als Nebenprodukt bei dessen Darstellung erhalten wird.

0,1396; 0,1164 g Subst. gaben 0,2565; 0,2083 g CO₂ und 0,0256; 0,0189 g H₂O

0,1521 g Subst. gaben 11,0 cm³ N₂ (15,5⁰, 755 mm)

0,1092 g Subst. gaben 0,0936 g AgCl

C ₁₄ H ₆ O ₄ N ₂ Cl ₂	Ber. C 49,85	H 1,79	N 8,32	Cl 21,04%
Gef. „	50,11; 49,57	„ 2,05; 1,89	„ 8,39	„ 21,20%

Die Substanz ist gut löslich in heissem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Ligroin oder Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit oranger Farbe. Als Isatogen ist sie beständig gegen Oxydationsmittel, hingegen empfindlich gegen Alkalien (Verharzung) und Reduktionsmittel. Die Reduktion führt zum violett-schwarzen Küpenfarbstoff (VII). Die Umlagerung zum entsprechenden Isoisatogen (IV) ist bei diesem beschrieben.

2-(2'-Nitro-3',5'-dichlor-phenyl)-iso-isatogen.

(Gelber 177⁰-Körper, IV.)

a) Darstellung aus der Nitrosoverbindung (II). 6,8 g 2-Nitro-3,5-dichlor-2'-nitroso-benzil-dichlorid (grüner Körper der Formel II³⁾) werden in 285 cm³ warmem Aceton gelöst und nach Kühlen auf Zimmertemperatur mit 68 cm³ einer 15-proz. Lösung von Natriumjodid in Aceton versetzt. Es scheidet sich Kochsalz aus, und die Lösung färbt sich durch ausgeschiedenes Jod braun. Eine Titration ergab, dass auf eine Molekel Ausgangsmaterial zwei

¹⁾ A. 392, 96 (1912).

²⁾ Der loc. cit. erwähnte bei 250⁰ schmelzende Körper wurde nicht mehr erhalten.

³⁾ Helv. 21, 1244 (1938).

Jodatome frei werden. Nach halbstündigem Stehen giesst man unter Rühren in 1,5 Liter Wasser und entfärbt mit einigen Tropfen konz. Bisulfitlösung. Der Niederschlag ist nach halbstündigem Stehen gut filtrierbar und wiegt nach Auswaschen und Trocknen 5,1 g entsprechend 91 % der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus 80 cm³ heissem Eisessig erhält man 4,35 g gelbliche Nadeln vom Smp. 177°.

20,295 mg Subst. gaben 37,330 mg CO₂ und 3,900 mg H₂O

35,610 mg Subst. gaben 2,75 cm³ N₂ (13°, 712 mm)

0,1245 g Subst. gaben 0,1072 g AgCl

C₁₄H₆O₄N₂Cl₂ Ber. C 49,85 H 1,79 N 8,32 Cl 21,04%

Gef. „ 50,17 „ 2,15 „ 8,63 „ 21,30%

b) Darstellung durch Umlagerung des chinoiden Isatogens (III). Kocht man den isomeren granatroten Körper (III) vom Smp. 185° (siehe oben) in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure, so zeigt schon nach 2 Minuten eine erkaltende Probe die Bildung gelber Krystalle. Zweckmässig kocht man eine halbe bis ganze Stunde und krystallisiert das beim Erkalten ausfallende Produkt aus Benzol oder viel Alkohol um. Es bildet gelbliche Nadeln vom konstanten Smp. 177—178° und wurde durch die Mischprobe mit dem aus dem grünen Körper (II) mit Natriumjodid erhaltenen Präparat identifiziert.

7,770 mg Subst. gaben 0,61 cm³ N₂ (16°, 717 mm)

30,62 mg Subst. gaben 6,40 mg Cl

C₁₄H₆O₄N₂Cl₂ Ber. N 8,32 Cl 21,04%

Gef. „ 8,75 „ 20,90%

Die Substanz ist gegen Halogen beständig und wird von soda-alkalischem Permanganat nur langsam angegriffen (Gegensatz zu einem Tolanderivat). Die Oxydation wurde mit verschiedenen Mitteln durchgeführt und gab als einziges krystallisiertes Oxydationsprodukt¹⁾ o-Nitro-benzoesäure, die beim Arbeiten mit Chromtrioxyd in Eisessig oder bei längerem Erhitzen mit 15-proz. Salpetersäure im Rohr in theoretischer Ausbeute (1 Mol) erhalten wurde. Die vorhandenen Chloratome sind sehr fest gebunden und bleiben bei der Reduktion erhalten.

(2-Amino-3,5-dichlor-phenyl)-indolon; violettschwarzer Küpenfarbstoff VII.

Der Küpenfarbstoff kann durch Reduktion des grünen Nitrosokörpers (II) und seiner in dieser Arbeit erwähnten, einen Indolring enthaltenden Reduktionsstufen dargestellt werden. Wir bringen nur die beste Darstellungsmethode aus dem Iso-isatogen (IV).

10 g Iso-isatogen (IV) werden mit 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 30 cm³ Wasser versetzt, wobei sich der grösste Teil löst. Nach Zusatz von 25 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* wird

¹⁾ Neben einer kleinen Menge einer bei 225° schmelzenden Säure.

bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt, wobei die Hydrierung nach $6\frac{1}{2}$ Stunden und Aufnahme der für 10 Wasserstoffatome berechneten Menge (3320 cm^3) zum Stillstand kommt.

Die gelbe Küpe wird vom Katalysator abgesaugt und dieser wiederholt mit Alkohol gewaschen. Die gesamten Filtrate werden an der Luft weinrot; man versetzt sie mit 2 cm^3 konz. wässrigem Ammoniak und saugt eine Stunde lang Luft hindurch, wobei sich $2,40\text{ g}$ schwarzviolette Nadelchen ausscheiden. Durch stufenweises Eindampfen auf dem Wasserbad werden weitere $2,42\text{ g}$ in weniger reinem Zustande gewonnen (zusammen 56% der Theorie), während 3 g Harz zurückbleiben.

Die erste Krystallfraktion kann man direkt durch Umkrystallisieren aus reinem Ligroin (Sdp. $110\text{--}120^\circ$) reinigen. Die weniger reinen Anteile müssen zunächst noch aus Alkohol oder besser aus Eisessig¹⁾ umkrystallisiert werden. Totale Reinausbeute $2,96\text{ g}$ oder $34,4\%$ der Theorie. Die aus Ligroin erhaltenen violettschwarzen Nadeln zeigen grünlichen Glanz und schmelzen bei $203\text{--}204^\circ$ zu einer violetten Flüssigkeit. Bei vorsichtigem weiteren Erhitzen entsteht ein rotvioletter Dampf, der sich zu violetten Tröpfchen kondensiert, die wieder zu nadeligen Krystallen der unveränderten Substanz erstarren.

Der Farbstoff ist leicht löslich in heissem Xylol, Nitrobenzol, Anisol, Ligroin oder Eisessig. Die meisten Lösungen sind rotviolett, diejenigen in Nitrobenzol und Anisol blauviolett. Die Verküpfung erfolgt wegen Schwerlöslichkeit in Pyridin; die Küpe ist gelb.

$20,235\text{ mg}$ Subst. gaben $42,570\text{ mg CO}_2$ und $5,565\text{ mg H}_2\text{O}$

$5,335\text{ mg}$ Subst. gaben $0,4729\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (13° , 706 mm)

$6,180\text{ mg}$ Subst. gaben $6,010\text{ mg AgCl}$

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$ Ber. C $57,73$ H $2,75$ N $9,62$ Cl $24,40\%$

Gef. „ $57,83$ „ $3,08$ „ $9,83$ „ $24,06\%$

$0,100\text{ g}$ Subst. gaben (unter Umschlag nach Orangerot) nach *Zerewitinoff* mit Methyl-magnesium-jodid in reinem Diamyläther bei 50° $15,4\text{ cm}^3\text{ CH}_4$ (22° , 735 mm)

Ber. akt. H $2,00$ Gef. $2,03$ Atome

Semicarbazon: $0,1\text{ g}$ Subst. wurde mit 3 cm^3 Alkohol auf 50° erwärmt und mit einer Mischung von $0,07\text{ g}$ Semicarbazid-chlorhydrat in 1 cm^3 Wasser und $0,08\text{ g}$ Kaliumacetat in 1 cm^3 Alkohol versetzt. Beim Kochen erfolgte nach 1 Minute Farbumschlag nach Braunrot, doch war wegen der Schwerlöslichkeit nur ein Teil des Farbstoffs umgesetzt, der durch Filtration zurückgewonnen und erneut derselben Behandlung unterworfen wurde. Das Semicarbazon ist in warmem Alkohol leicht löslich und wird mit Wasser ausgespritzt. Das Präparat war nicht ganz aschefrei und gab nur annähernd stimmende Zahlen.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ In der Eisessigmutterlauge findet man dann noch kleine Mengen gelber Krystalle vom Smp. 214° .