

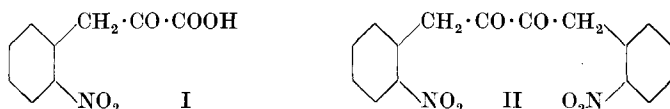
107. Über o,o'-Dinitro-desoxybenzoin

(44. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyklen¹⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Dinger.

(20. V. 39.)

A. Reissert²⁾ hat im Jahre 1897 durch Oxydation von o-Nitrophenyl-brenztraubensäure (I) mit Chlorkalklösung eine bei 160° schmelzende Substanz erhalten, der er die wahrscheinliche Diketon-Formel (II) zuerteilte, ohne allerdings Ketongruppen nachweisen zu können.



Die Reduktion der Nitrogruppen in dieser Substanz (II) wäre interessant, weil aus dem entsprechenden Diamin durch doppelten Ringschluss je nach der Bevorzugung des Fünf- oder Sechsrings Diindolyl³⁾ oder Dihydro-epindolin⁴⁾ entstehen sollte.

Die Ausführung des Versuches zeigte, dass die Formel (II) für das genannte Oxydationsprodukt der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure nicht zutreffen kann. Auch stimmen unsere Analysen nicht auf diese Formel, sondern ergeben die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_3N_2$. Aus der Reduktion geht hervor, dass hier vielmehr o-o'-Dinitro-desoxybenzoin (III) vorliegt.

P. Golubew⁵⁾ hat Desoxybenzoin nitriert und drei isomere Dinitroverbindungen erhalten (α, β, γ); der Smp. der γ -Verbindung wird zu 154—155° angegeben. Vielleicht lag unreines o,o'-Dinitro-desoxybenzoin vor, doch dürfte auf diesem Wege schwerlich ein einwandfreies Präparat in nennenswerter Ausbeute zu erhalten sein.

Die Reduktion des Oxydationsproduktes der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure wurde katalytisch mit Raney-Nickel ausgeführt. Lässt man sie bis zum freiwilligen Stillstand weitergehen, so werden nicht nur die Nitrogruppen reduziert (Verbrauch von 12 H-Atomen), sondern es können je nach der Menge des Katalysators zwei bis vier weitere Wasserstoffatome verbraucht werden.

Es liessen sich zwei verschiedene Produkte von Amincharakter isolieren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit trennbar sind. Das

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **22**, 496 (1939).

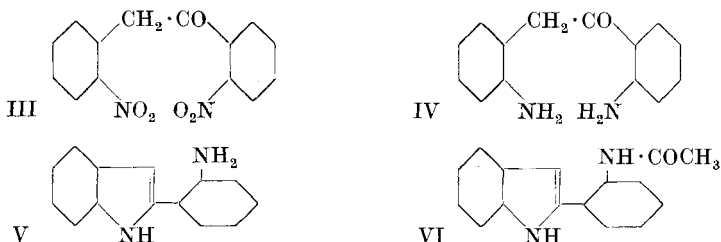
²⁾ B. **30**, 1044 (1897).

³⁾ W. Madelung, A. **405**, 58 (1914).

⁴⁾ Der Name ist vom Epindolin abgeleitet, von dem A. D. Ainley und R. Robinson Derivate dargestellt haben. Vgl. Soc. **1934**, II, 1508; C. **1935**, I, 704.

⁵⁾ ж. **13**, 23 (1881), zitiert nach B. **14**, 2667 (1881). Vgl. auch die Bemerkungen von A. Kliegl und K. Haas, B. **44**, 1213 (1911); Blst. Erg. Bd. **7**, 234.

eine, und zwar das schwerer lösliche bzw. besser krystallisierende, erwies sich als das 2-(o-Aminophenyl)-indol (V) vom Smp. 154°, das aus (III) durch Aufnahme von 12 H-Atomen und Abspaltung von einer Molekel Wasser aus dem offenbar unbeständigen o,o'-Diamino-desoxybenzoin (IV) entstanden ist¹⁾.



Das Amin (V) erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit einem Präparat von 2-(o-Aminophenyl)-indol, welches nach *A. Kliegl* und *K. Haas*²⁾ durch Umlagerung von o,o'-Diamino-tolan mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten war. Auch das aus letzterem erhaltliche Acetylderivat (VI) stimmte mit dem Acetylierungsprodukt unserer Base überein.

Aus diesem Befund geht hervor, dass das nach *Reissert* durch Oxydation von o-Nitrophenyl-brenztraubensäure dargestellte Dinitroketon nur o,o'-Dinitro-desoxybenzoin (III) sein kann.

Das zweite Reduktionsprodukt, das nach Krystallisation des 2-(o-Aminophenyl)-indols (V) aus der Mutterlauge erhalten wird, ist durch weitergehende Hydrierung entstanden und wurde als o,o'-Diamino-diphenyl-äthan (VII) erkannt. Es wurde zunächst in öliger Form erhalten, krystallisierte aber sehr gut in Form seines Diacetylderivates (VIII) vom Smp. 250°, aus dem die freie Base (VII) durch saure Verseifung auch in krystallisierter Form (Smp. 67°) erhalten wurde.



Das Diamin (VII) ist identisch mit einem Präparat von o,o'-Diamino-diphenyl-äthan, das nach *J. Thiele* und *O. Holzinger*³⁾ aus

¹⁾ Auf die Unbeständigkeit solcher Körper weisen Beobachtungen von *P. Ruggli* und *H. Zaeslin* hin, *Helv.* **18**, 846, 847 (1935). Ebenso erhielten *A. Pictet* (*B.* **19**, 1064 (1886)) wie *O. List* (*B.* **26**, 2451 (1893)) bei der Reduktion von o-Nitro-desoxybenzoin mit Zinkstaub und Ammoniak nur 2-Phenyl-indol, während neuerdings *E. B. Womack*, *N. Campbell* und *G. B. Dodds* bei dieser Reaktion ausschliesslich o-Amino-desoxybenzoin und nur bei Verwendung von Eisessig 2-Phenyl-indol erhielten. *Soc.* **1938**, 1403.

²⁾ *B.* **44**, 1216 (1911); vgl. auch *P. Ruggli*, *B.* **50**, 884, 892 (1917).

³⁾ *A.* **305**, 97 (1899).

o,o'-Diamino-stilben (trans-Form) durch Hydrierung mit Natrium und Amylalkohol dargestellt werden kann. Wir änderten diesen Weg nur insofern, als wir die nach *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*¹⁾ durch katalytische Hydrierung von o,o'-Dinitro-tolan erhaltene cis-Form des Dinitro-stilbens mit Natrium und Amylalkohol reduzierten.

Durch die vorliegende Arbeit ist gezeigt, dass das nach den bisherigen Methoden kaum zugängliche o,o'-Dinitro-desoxybenzoin durch Oxydation von o-Nitrophenyl-brenztraubensäure auf sicherem Wege und mit brauchbarer Ausbeute (23% der Theorie) dargestellt werden kann.

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

Experimenteller Teil.

Oxydation²⁾ der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure; o,o'-Dinitro-desoxybenzoin (III).

10 g o-Nitrophenyl-brenztraubensäure werden in 200 cm³ 2,3-proz. Natronlauge gelöst und nach Kühlung auf 0° in 150 cm³ einer eisgekühlten Chlorkalklösung (160 g pro Liter, lauwarm gelöst, filtriert und gekühlt) in 40 Min. unter gutem Rühren eingetropft. Der entstehende schwach gelbe Niederschlag, der neben dem Keton noch Calciumsalze enthält, wird abgesaugt, einmal mit 300 und viermal mit je 50 cm³ Alkohol ausgekocht und die filtrierte Lösung auf 100 cm³ eingedampft. Nach Stehen über Nacht saugt man die gelben Nadeln ab und krystallisiert sie nochmals aus Alkohol-Essigester um. Ausbeute 1,5 g vom Smp. 160°; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Essigester steigt der Smp. auf 166° (Lit. 160°).

4,335; 4,080 mg Subst. gaben 9,420; 8,875 mg CO₂ und 1,380; 1,400 mg H₂O
3,933 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N₂ (19°, 738 mm)

C ₁₄ H ₁₀ O ₅ N ₂	Ber. C 58,74	H 3,49	N 9,79%
	Gef. „ 59,26; 59,33	„ 3,56; 3,83	„ 9,81%

Katalytische Hydrierung von o,o'-Dinitro-desoxybenzoin: 2-(o-Aminophenyl)-indol (V) und o,o'-Diaminodiphenyl-äthan (VII).

1,5 g o,o'-Dinitro-desoxybenzoin (III) werden in 70 cm³ Alkohol und 70 cm³ Essigester teilweise gelöst und nach Zugabe von 15 cm³ Wasser mit 2 g *Raney-Nickel* hydriert. Die Hydrierung bleibt nach 2 Stunden unter Verbrauch von 820 cm³ Wasserstoff, entsprechend ca. 14 H-Atomen, stehen. Die blau fluoreszierende Lösung wird abgesaugt und der Katalysator mit Alkohol gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Man dampft die Filtrate im Vakuum bis auf 10 cm³ ein. Die über Nacht ausgeschiedenen Krystalle von 2-(o-Aminophenyl)-

¹⁾ *Helv.* **18**, 856 (1935).

²⁾ Vgl. *A. Reissert*, *B.* **30**, 1044 (1897).

indol (etwa 0,3 g) zeigen nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 153°.

3,956 mg Subst. gaben 11,729 mg CO₂ und 1,963 mg H₂O

3,856 mg Subst. gaben 0,464 cm³ N₂ (20°, 739 mm)

C₁₄H₁₂N₂ Ber. C 80,77 H 5,77 N 13,46%

Gef. „ 80,86 „ 5,55 „ 13,63%

Acetylderivat. 0,1 g 2-(o-Aminophenyl)-indol werden mit 10 Tropfen Essigsäure-anhydrid 10 Min. gekocht. Nach mehrtägigem Stehen wird das erstarrte Produkt krystallin. Nach Umkrystallisieren aus wenig Essigester liegt der Schmelzpunkt bei 151—152°.

3,792 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N₂ (21,5°, 725 mm)

C₁₈H₁₄ON₂ Ber. N 11,20 Gef. N 10,87%

Zur Gewinnung des o, o'-Diamino-diphenyl-äthans¹⁾ dampft man das Filtrat der ursprünglichen Reduktionslösung völlig ein und trocknet über Nacht im Vakuumexsikkator. Man erhält 0,5 g einer zähflüssigen Masse, die zunächst nicht krystallisiert. Sie wird mit 4 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt; unter Selbsterwärmung entsteht bald ein krystalliner Körper, der aus 90 cm³ Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute 0,35 g vom Smp. 250°. Es liegt das Diacetyl-derivat des o, o'-Diamino-diphenyl-äthans vor.

3,661 mg Subst. gaben 9,820 mg CO₂ und 2,240 mg H₂O

3,872 mg Subst. gaben 0,326 cm³ N₂ (19°, 733 mm)

C₁₈H₂₀O₂N₂ Ber. C 72,97 H 6,76 N 9,46%

Gef. „ 73,15 „ 6,84 „ 9,49%

Um die freie Base zu erhalten, wird das Diacetylderivat mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure während 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorhydrat wird abgesaugt und in heissem Wasser gelöst. Man fällt mit Natronlauge und nimmt mit Äther auf. Nach dem Abdampfen hinterbleibt eine bald krystallin erstarrende gelbliche Substanz, die in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt wird. Smp. 67°.

Darstellung des Vergleichspräparats. 2,3 g cis-o, o'-Diaminostilben²⁾ wurden analog der Vorschrift von *Thiele* und *Holzinger* in 100 cm³ Amylalkohol zum Sieden erhitzt. Dann gab man 5 g Natrium in kleinen Portionen dazu, wobei die anfangs gelbbraune Lösung beinahe farblos wurde. Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und das ausgeschiedene Chlorhydrat (2,8 g) abgesaugt. Man löste es in heissem Wasser und fällte mit Natronlauge die Base aus. Nach Aufnehmen in Äther, Trocknen und Abdampfen hinterblieben schwach gelbe Krystalle. Sie wurden in 25 cm³ Alkohol gelöst und mit 25 cm³ Wasser ausgespritzt. Ausbeute 1,5 g o, o'-Diamino-dibenzyl vom Smp. 67°. Es gab bei der Mischprobe mit dem oben beschriebenen Präparat keine Depression.

Das Diacetyl-derivat (Smp. 251°) ergab gleichfalls die Identität.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ *J. Thiele* und *O. Holzinger*, A. **305**, 97 (1899).

²⁾ *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*, Helv. **18**, 856 (1935).