

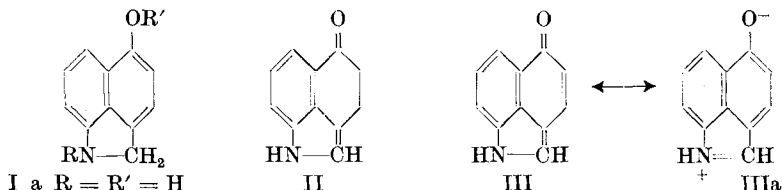
107. Die Struktur des 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indols

von C. A. Grob und B. Hofer¹⁾.

(25. IV. 53.)

Wir berichteten kürzlich über die systematische Untersuchung der Isomerisierung und Dehydrierung des 5-Oxy-benz(cd)indolins (Ia) an einem Palladium-Norit-Katalysator²⁾. Enthielt dieser adsorbierten Wasserstoff, so fand fast ausschliesslich Isomerisierung zu 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) statt. In Abwesenheit von adsorbiertem Wasserstoff trat hingegen Dehydrierung zu einer gelben Verbindung C₁₁H₇ON vom Smp. 236° (unter Zers.) in den Vordergrund, welche als Resonanzhybrid III ↔ IIIa formuliert wurde. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über Eigenschaften und Reaktionen dieser ungewöhnlichen Verbindung und teilen die Gründe für die Annahme obiger Struktur mit.

Das Dehydrierungsprodukt C₁₁H₇ON entsteht ebenfalls durch Luftoxydation bei der alkalischen Hydrolyse von N-Acetyl-5-acetoxy-benz(cd)indolin (Ib) unter Verlust zweier Atome Wasserstoff. Umgekehrt geht es bei der Hydrierung über Palladium bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff wieder in Ia über²⁾. Das ursprüngliche Ringgerüst ist somit noch vorhanden. Das Dehydrierungsprodukt löst sich sowohl in verd. Salzsäure wie in verd. Alkalihydroxyd, ist also amphoter und enthält ein *Zerewitinoff*-aktives Wasserstoffatom. Es bildet ein Monoacetylderivat C₁₃H₉O₂N und liefert bei der alkalischen Methylierung mit Dimethylsulfat ein Monomethylderivat C₁₂H₉ON. Mit Carbonylreagenzien erfolgt kein Umsatz.



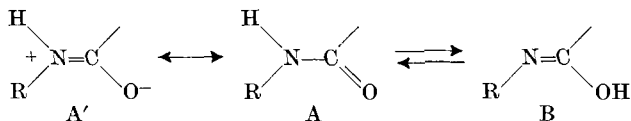
- I a R = R' = H
 b R = R' = COCH₃
 c R = H, R' = CH₃
 d R = COCH₃, R' = H
 e R = COCH₃, R' = CH₃
 f R = CH₃, R' = H
 g R = COCH₃, R' = COC₆H₅

¹⁾ Auszug aus der Dissertation B. Hofer, Basel (1953). Teilweise vorgetragen am Chemikertreffen Innsbruck, 30. März 1953.

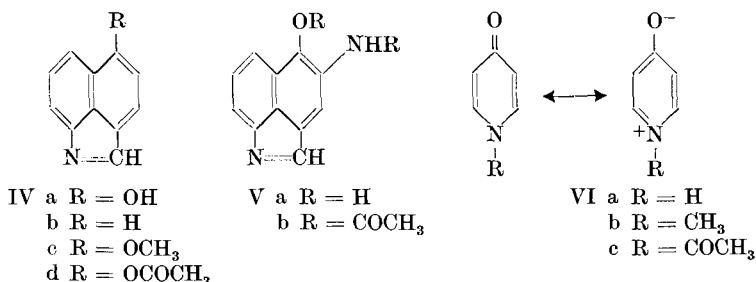
²⁾ C. A. Grob & B. Hofer, Helv. **35**, 2095 (1952).

Mit den bisher mitgeteilten Befunden stünde die naheliegende Formulierung als 5-Oxy-benz(cd)indol (IVa) im Einklang. Diese Verbindung würde sich vom voll dehydrierten Benz(cd)indol (IVb)¹⁾, dem Stickstoff-Analogon des Acenaphtylens, ableiten. *Stoll* und Mitarbeiter haben kürzlich das Dehydrierungsprodukt des 4-Aminoderivates von I und von II als 4-Amino-5-oxy-benz(cd)indol (Va) und dessen Diacetylderivat als Vb formuliert²⁾. In Anbetracht der vorliegenden Resultate sind diese Strukturen fraglich. Vermutlich handelt es sich um 4-Aminoderivate des von uns erhaltenen Dehydrierungsproduktes³⁾ der Struktur III.

Bei näherer Betrachtung erweist sich die Struktur IVa als die Iminolform des vinylogenen Säureamids III. Nun besitzen Säureamide bekanntlich die strukturellen Voraussetzungen für eine Amid-Iminol-Tautomerie gemäss $A \rightleftharpoons B$, obschon bisher immer nur eine Form



isoliert werden konnte⁴⁾. Wenn man auch eher dazu neigt, der stabileren Form die Amidstruktur A, resp. die Hybridstruktur $A \leftrightarrow A'$ zuzuschreiben⁵⁾, so fehlt es ausser bei einigen cyclischen Amiden⁶⁾ an strengen experimentellen Beweisen⁷⁾. Einen Hinweis, dass dies auch für cyclische, vinyloge Amide gilt, liefert das γ -Pyridon, für welches die mesomere Amidstruktur VIa auf Grund seines UV.-Spektrums und jener seiner Derivate gesichert erscheint⁸⁾.



1) *Patterson & Capell*, The Ringindex of Organic Compounds, New York 1940, No. 1681.

2) *A. Stoll, J. Rutschmann & Th. Petrzilka*, Helv. **33**, 2257 (1950); *A. Stoll & J. Rutschmann*, Helv. **35**, 141 (1952).

3) *C. A. Grob, B. Hofer & P. Payot*, Exper. **7**, 373 (1951).

4) *W. Hüchel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1943, S. 237.

5) *N. V. Sidgwick*, The Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford 1945, S. 143.

6) *C. A. Grob & P. Ankli*, Helv. **33**, 273 (1950); *W. Hüchel*, l. c.

7) *G. W. Wheland*, Advanced Organic Chemistry, New York 1949, S. 617.

8) *H. Specker & H. Gawrosch*, B. **75**, 1338 (1942).

Auf Grund dieser Tatsachen wäre für das Dehydrierungsprodukt $C_{11}H_7ON$ eher die Amidstruktur III \leftrightarrow IIIa zu erwarten. Die folgenden Tatsachen stehen damit im Einklang. Das Dehydrierungsprodukt ist nur in polaren Lösungsmitteln einigermaßen löslich und kann am besten aus Wasser kristallisiert werden. Es besitzt einen hohen Zersetzungspunkt und sublimiert sehr schwer im Hochvakuum, was alles auf einen ausgeprägt polaren Charakter gemäss IIIa hinweist.

Mit ätherischem Diazomethan erfolgt erst nach Zusatz von Methanol eine sehr langsame Reaktion, wobei aber nur undefinierbare Harze isoliert werden können. Beim Vorliegen einer naphtholischen Hydroxylgruppe, welche durch die para-ständige Azomethingruppierung acidifiziert sein müsste, wäre schnelle Verätherung zu IVc zu erwarten gewesen. Die beobachtete Reaktionsträgheit gegenüber Diazomethan entspricht dem bekannten Verhalten von an Stickstoff gebundenem Wasserstoff¹).

Das mit Dimethylsulfat erhältliche Monomethylderivat enthielt keine OCH_3 -Gruppe. Eine N-Methyl-Bestimmung zeigte jedoch, dass das N-Methyl-5-keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (VIIa) vorlag. Einen weiteren Hinweis dafür lieferte die katalytische Hydrierung über Platin in Eisessig, wobei unter Aufnahme von vier Mol Wasserstoff eine farblose Verbindung $C_{14}H_{19}O_2N$ gebildet wurde. Diese ist löslich in verd. Natronlauge, aber unlöslich in verd. Salzsäure. Das UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 1) (λ_{max} 280 $m\mu$, $\log \epsilon$ 3,40) entspricht

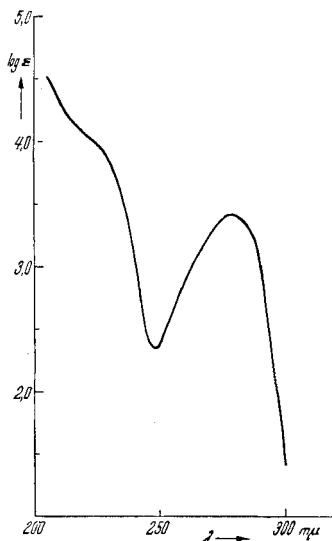
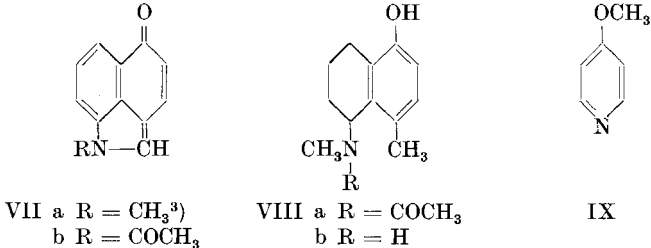


Fig. 1.

UV.-Spektrum in 96-proz. Alkohol von VIIIa; λ_{max} 280,0; $\log \epsilon$ 3,40.

¹) H. Bilz & H. Paetzold, A. **433**, 64 (1923); J. Herzig & J. Tichatschek, B. **39**, 1557 (1906).

ganz dem des p-Kresols (λ_{\max} 279 m μ , $\log \epsilon$ 3,39)¹⁾, so dass dem Hydrierungsprodukt die Struktur VIIIa zukommen dürfte. Vermutlich entsteht wie bei der Hydrierung von III zunächst ein Benz(cd)-indolin, nämlich If, welches als Verbindung vom Typus eines tertiären Benzylamins eine hydrierende Spaltung²⁾ zu 4-Methyl-5-methylamino-1-naphtol erleidet. Die partielle Hydrierung des N-substituierten Ringes ergäbe das sekundäre Amin VIIIb, dessen Acetylierung durch Eisessig VIIIa liefern würde. Die Bildung eines freien Phenols bei der Hydrierung zeigt jedenfalls, dass ursprünglich VIIa vorgelegen haben muss.



Wie im Falle des γ -Pyridons (VIa)⁴⁾ erfolgt also die kationoide Methylierung in wässrig-alkalischer Lösung am Stickstoffatom.

Die Acetylierung des Dehydrierungsproduktes liefert ebenfalls ein N-Substitutionsprodukt, nämlich das N-Acetyl-5-keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (VIIb). Das schwach gelbe Produkt ist unlöslich in verd. Salzsäure, was gegen die Struktur IVd spricht. In verd. Natronlauge ist es nach kurzem Erwärmen mit gelber Farbe löslich, wobei das Dehydrierungsprodukt unter Hydrolyse zurückgebildet wird. Die Hydrierung des Acetylderivates führt zum früher beschriebenen N-Acetyl-5-oxy-benz(cd)indolin (Id)⁵⁾.

Das Vorliegen einer N-Acetylgruppe gemäss VIIb ergibt sich auch aus dem Verhalten gegenüber ätherischem Diazomethan in Gegenwart von Methanol. Läge eine naphtolische Acetylgruppe gemäss IVd vor, so müsste im Einklang mit dem bekannten Verhalten von Phenol-⁶⁾ resp. Naphtol-Estern der entsprechende Methyläther IVc gebildet werden. Während nämlich 5-Acetoxy-N-acetyl-benz(cd)-indolin (Ib) unter diesen Bedingungen glatt in das N-Acetyl-5-methoxy-benz(cd)indolin (Ie) überging, blieb das acetylierte Dehydrierungsprodukt dabei unverändert. Damit erscheint die Struktur VIIb gesichert.

¹⁾ A. Kiss, J. Molnar & C. Sandorfy, Bl. 1949, 275.

²⁾ L. Birkhofer, B. 75, 429 (1942).

³⁾ Es ist nur eine Grenzform abgebildet.

⁴⁾ L. Haitinger & A. Lieben, M. 6, 309 (1885).

⁵⁾ C. A. Grob & J. Voltz, Helv. 33, 1796 (1950).

⁶⁾ J. Herzog & J. Tichatscheck, B. 39, 268, 1557 (1906).

Nachdem die Struktur des Monomethylderivates VIIa erwiesen war, konnten seine UV.- und IR.-Spektren zur Abklärung der Struktur des Dehydrierungsproduktes herangezogen werden. Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, dass die UV.-Spektren von Lactamen den Spektren ihrer N-Alkylderivate in der Regel ähnlicher sind, als jenen entsprechender O-Alkylderivate (Iminoäther)¹⁾. Auch das γ -Pyridon (VIa) gleicht seinem N-Methylderivat VIb weitgehend, während der O-Methyläther IX deutlich verschieden absorbiert²⁾. Fig. 2 zeigt die grosse Ähnlichkeit der UV.-Spektren des Dehydrierungsproduktes und des N-Methylderivates. Ein Vergleich mit dem hypothetischen 5-Methoxy-benz(cd)indol (IVc) scheiderte, weil diese Verbindung nicht hergestellt werden konnte. Die Methylierung des Dehydrierungsproduktes mit Methyljodid und Silberoxyd unter Bedingungen, welche die O-Alkylierung von Säureamiden begünstigen³⁾, führte zu einer anfänglich ätherlöslichen, gelben Substanz, welche sich rasch zu einer amorphen, im Hochvakuum nicht sublimierbaren Masse veränderte. Möglicherweise lag IVc vor.

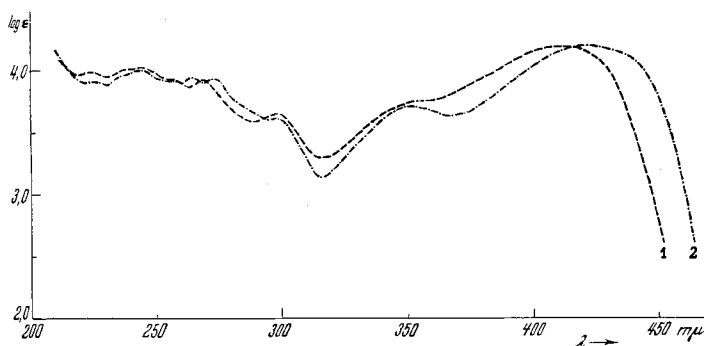


Fig. 2.

UV.-Spektren in 96-proz. Äthanol.

1. ----- 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol(III); λ_{\max} 225, 245, 270, 297,5, 355 (Schulter) und 410 m μ ; log ϵ 3,96, 4,02, 3,93, 3,64, 3,74 und 4,16.
2. ----- N-Methyl-5-keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (VIIa); λ_{\max} 225, 245, 264, 273, 298, 352 und 420 m μ , log ϵ 3,90, 4,00, 3,93, 3,93, 3,60, 3,71 und 4,16.

Ein eindeutigeres Resultat lieferte der von Herrn Prof. *Hs. Günthard*⁴⁾ durchgeführte Vergleich der Infrarot-Spektren des Dehydrierungsproduktes und seines N-Methylderivates.

¹⁾ R. A. Morton & E. Rogers, Soc. **127**, 2698 (1925); H. Ley & H. Specker, B. **72**, 197 (1939); C. A. Grob & P. Ankli, l. c.

²⁾ H. Specker & H. Gawrosch, l. c.

³⁾ Houben-Weyl, Band III, 3. Auflage, S. 149.

⁴⁾ Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich. Wir möchten Herrn Prof. *Günthard* auch an dieser Stelle für seine Hilfe bestens danken.

	Wellenzahlen in	
	Dioxan	Chloroform
1. 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)-indol (III)	1639 (s) 1625 (ww) 1607 (s)	
2. N-Methyl-5-keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (VIIa).	1638 (s) 1624 (ww) 1605 (s)	1634 (s) 1624 (ww) 1599 (s)
3. 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II)		1678 (s) 1629 (m) 1615 (w)

s = stark; m = mittel; w = schwach.

Aus obiger Tab. ist ersichtlich, dass die Banden der konjugierten Ketogruppe von III und VIIa in Dioxan sowohl in bezug auf die Lage wie auch der Intensität fast identisch sind. Damit kann eine naphtholische Struktur IVa für das Dehydrierungsprodukt ausgeschlossen werden. Der Vergleich der IR.-Spektren des konjugierten Ketons II mit VIIa in Chloroform zeigt die Erniedrigung der Carbonylfrequenzen letzterer Verbindung infolge des vermehrten zwitterionischen Charakters¹⁾.

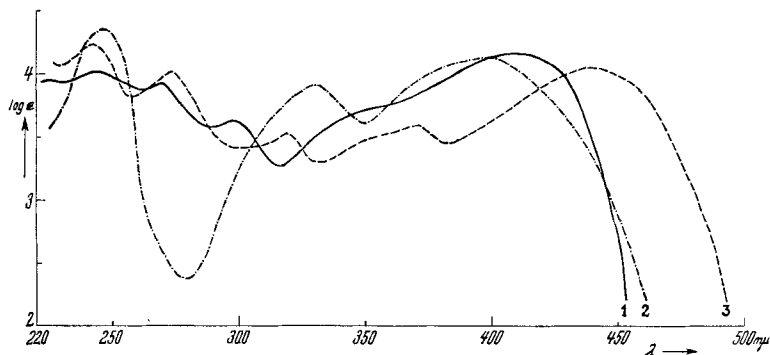
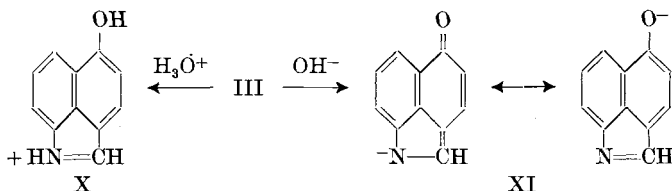


Fig. 3.

1. ——— 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (III) in 96-proz. Äthanol, vgl. Fig. 2, Kurve 1.
2. - - - - - III in 1-n. HCl; λ_{\max} 247, 330 und 400 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4,38, 3,91, 4,15.
3. ······ III in 1-n. NaOH; λ_{\max} 243, 274, 319, 355 (Schulter), 372 und 440 $m\mu$; $\log \epsilon$ 4,24, 4,01, 3,53, 3,51, 3,59 und 4,05.

Auf der Basis der nunmehr gesicherten Struktur III \leftrightarrow IIIa des Dehydrierungsproduktes lassen sich die eingangs erwähnten Säure-Basen-Reaktionen wie folgt formulieren:

¹⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang *N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank & D. J. Wallace, Am. Soc. 71, 3337 (1949).*



Die Salzbildung in saurem Medium entspricht der Anlagerung eines Protons am Sauerstoffatom zum Kation X¹⁾, jene in alkalischem Medium dem Entzug des Protons vom Stickstoffatom unter Bildung des mesomeren Anions XI. Die damit einhergehenden spektralen Änderungen sind in Fig. 3 abgebildet.

Wir danken der *Haco-Gesellschaft AG.*, Gümligen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (III) aus Ib. Eine Lösung von 130 mg N-Acetyl-5-acetoxy-benz(cd)indolin (Ib)²⁾ und 25 mg NaOH in wenig 90-proz. Methanol wurde 2 Tage unter Luftzutritt bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Neutralisation mit Eisessig wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand zwischen Essigester und Wasser verteilt. Der Esterauszug hinterliess nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen (Na₂SO₄) einen gelbbraunen, schwerlöslichen Rückstand. Eine Probe (30 mg) dieses Rückstandes wurde in viel Benzol gelöst und an Al₂O₃ chromatographiert. Nachdem mit Benzol kleine Mengen gefärbter Öle eluiert worden waren, konnte durch Eindampfen der Benzol-Äther-1:1-Eluate die Verbindung III in Form gelber Stäbchen erhalten werden. Diese Verbindung war auf Grund eines Misch-Smp. und des UV.-Spektrums mit dem früher beschriebenen³⁾ III identisch.

N-Methyl-5-keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (VIIa). Eine Lösung von 500 mg III in 7,5 cm³ 2-n. NaOH wurde unter Kühlen mit Leitungswasser mit 0,6 cm³ reinem Dimethylsulfat geschüttelt, wobei sich rotbraune Tröpfchen abschieden. Nach halbstündigem Stehen bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Schütteln wurde mit 10 cm³ Wasser verdünnt und dreimal mit Chloroform extrahiert. Der tiefrot gefärbte Extrakt wurde unter vermindertem Druck bei ca. 20° eingedampft, der Rückstand (560 mg) in Benzol gelöst und durch eine Al₂O₃-Säule (10 g) filtriert. Die gelb gefärbten Benzol-Eluate ergaben 370 mg (54%) VIIa, welches aus Benzol umkristallisiert wurde. Smp. 172—174°.

C ₁₂ H ₉ ON	Ber. C 78,67	H 4,95	N 7,65	N—CH ₃ ⁴⁾ 8,31	O—CH ₃ ⁵⁾ 0%
(183,20)	Gef. „ 78,71	„ 4,84	„ 7,71	„ 8,26	„ 0%

Hydrierung von VIIa. Eine tief gelb gefärbte Lösung von 92 mg VIIa in 10 cm³ Eisessig wurde über 35 mg vorhydriertem Platinoxid hydriert, wobei die Hydrierung erst nach Aufnahme von 4 Mol. Wasserstoff (ber. 47 cm³ H₂, gef. 46 cm³ H₂) zum Stillstand kam und sich die Lösung entfärbte. Nach dem Abnutschen des Katalysators wurde die Lösung bei 40—50° unter vermindertem Druck eingedampft und aus viel Aceton unter Noritzusatz kristallisiert. Die erste Fraktion lieferte 72 mg Substanz, Smp. 217—220° (Zers.). Die Sublimation bei 140° und 0,02 mm Hg und nachfolgende Kristallisation

¹⁾ Nur eine Grenzform abgebildet.

²⁾ C. A. Grob & J. Voltz, l. c.

³⁾ C. A. Grob & B. Hofer, l. c.

⁴⁾ Bestimmt durch Herrn A. Peisker, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg.

⁵⁾ Nach Zeisel.

lieferte farbloses VIIIa, Smp. 217—220° (Zers.). Aus der Mutterlauge kann noch mehr VIIIa gewonnen werden.

$C_{14}H_{19}O_2N$	Ber. C 72,07	H 8,21	N 6,00%
(233,30)	Gef. „ 72,16	„ 7,92	„ 5,89%

Die Substanz ist löslich in kalter 2-n. NaOH, unlöslich in kalter 2-n. HCl, geht aber beim Erhitzen langsam in Lösung.

Bei einer Mikrohydrierung¹⁾ nahmen 4,990 mg VIIa in Eisessig über Platin 2,645 cm³ H₂ auf (19,5°, 736 mm); ber. für 4 Mol. 2,699 cm³ H₂, gef. 3,92 Mol.

N-Acetyl-5-keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (VIIb). Ein Gemisch von 510 mg III und 500 mg krist. Natriumacetat in 5 cm³ Acetanhydrid wurde langsam erwärmt, wobei bei ca. 60° eine klare, tiefrote Lösung entstand. Beim Abkühlen setzte Kristallisation ein, welche durch halbständiges Stehen vervollständigt wurde. Der Kristallbrei wurde in 50 cm³ Eiswasser gegossen, die hellgelben Kristalle nach 30 Min. abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz (540 mg) wurde aus viel Aceton unter Zusatz von wenig Norit umkristallisiert, Smp. 225—230° (Zers.).

$C_{13}H_9O_2N$	Ber. C 73,92	H 4,30	N 6,63	COCH ₃ ²⁾ 20,38%
(211,21)	Gef. „ 73,80	„ 4,23	„ 6,35	„ 20,77%

VIIb ist in kalter wie in heisser 2-n. HCl unlöslich, ebenso in kalter 2-n. NaOH. Beim Erwärmen in letzterer löste sich VIIb unter Hydrolyse zu III mit gelber Farbe auf. Bei vorsichtiger Neutralisation mit 2-n. HCl fielen gelbe Prismen von III, Smp. 232—235° (Zers.) aus, lösten sich aber in einem Überschuss von HCl wieder auf.

N-Acetyl-5-oxy-benz(cd)indolin (Id)³⁾. a) *Durch Acetylierung von Ia*. 170 mg 5-Oxy-benz(cd)indolin (Ia) wurden 1 Std. mit 2 cm³ Acetanhydrid bei 20° stehengelassen, der resultierende Kristallbrei abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Die trockenen, schwach gelb gefärbten Kristalle (180 mg), Smp. 240° (Zers.), wurden aus viel Aceton unter Zugabe von Norit umkristallisiert und ergaben farbloses Id, Smp. 258—264° (Zers.).

$C_{13}H_{11}O_2N$	Ber. C 73,22	H 5,30	N 6,57%
(213,23)	Gef. „ 73,30	„ 5,26	„ 6,53%

b) *Durch Hydrierung von VIIb*. 210 mg VIIb wurden in 60 cm³ Methanol gelöst und mit 60 mg 10-proz. Palladium-Norit-Katalysator bei 20° hydriert. Nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Nach Filtration wurde eingedampft und der Rückstand aus Methanol-Aceton unter Zusatz von etwas Norit umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadelchen vom Smp. 257—265° (Zers.) waren identisch mit obiger Substanz.

c) *N-Acetyl-5-benzoyloxy-benz(cd)indolin (Ig)*. Zweistündige Behandlung von Id mit Benzoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbad lieferte nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Benzol-Petroläther den Benzoesäureester Ig, Smp. 168—170°.

$C_{20}H_{15}O_3N$	(317,33)	Ber. C 75,69	H 4,76%	Gef. C 75,60	H 4,65%
--------------------	----------	--------------	---------	--------------	---------

Einwirkung von Methanol und ätherischer Diazomethanolösung auf Ib und VIIb. Eine Lösung von 100 mg Ib in 5 cm³ Methanol und 10 cm³ Essigester wurde mit einem Überschuss an frisch destillierter Diazomethanolösung 12 Stunden bei 5° stehengelassen. Die noch schwach gelb gefärbte Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der kristalline Rückstand (90 mg) aus Äthanol-Wasser kristallisiert: farblose Nadelchen von Ie, Smp. 154—159°, Misch-Smp. mit authentischem Ie³⁾ ebenso.

War die verwendete Diazomethanolösung nicht frisch destilliert, so erfolgte die Reaktion erst nach Zusatz von einigen Tropfen Piperidin⁴⁾.

Bei einem analogen Ansatz mit VIIb wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten, was die Abwesenheit einer naphtholischen Acetylgruppe anzeigt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *E. Thommen* und Frau *V. Thommen* ausgeführt.

¹⁾ Von Herrn *E. Thommen* durchgeführt.

²⁾ Bestimmt durch Herrn *A. Peisker*, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg.

³⁾ *C. A. Grob & J. Voltz*, l. c.

⁴⁾ Siehe *M. Nierenstein*, Am. Soc. **52**, 4012 (1930).

SUMMARY.

The dehydrogenation product of 5-keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indole (II) is shown to be the resonance hybrid 5-keto-1,2-dihydro-benz(cd)indole (III \leftrightarrow IIIa) rather than 5-hydroxybenz(cd)indole (IVa), a potential tautomer.

This follows from its reactions and from a comparison of its ultraviolet and infrared absorption spectra with those of its N-methyl derivative VIIa of unambiguous structure.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

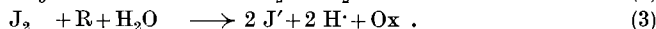
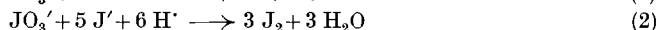
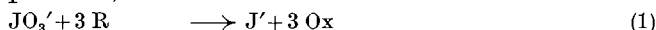
108. Über die *Landolt*-Reaktion VII.

Weitere Befunde an Typ I, II und III der *Landolt*-Reaktion

von J. Eggert und Th. Rohr.

(25. IV. 53.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurde gezeigt, dass sich das Verhalten der Reduktionsmittel im Verlaufe der *Landolt*-Reaktion nach drei Typen gruppieren lässt, die sich in der Geschwindigkeit der drei simultan erfolgenden (schematisch formulierten) Teilreaktionen unterscheiden (R = Reduktionsmittel, Ox = dessen Oxydationsprodukt):



Typ I. Hierzu gehören diejenigen Stoffe, bei denen der charakteristische Blau-Umschlag der anwesenden Stärke erfolgt, sobald die Menge des vorhandenen Reduktionsmittels durch das im Überschuss vorliegende JO_3' -Ion vollständig oxydiert ist. Beispiele: SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, Sn'' .

Typ II. Hierzu gehören diejenigen Stoffe, bei denen der (gleitender erfolgende) Farbumschlag dann auftritt, wenn die J_2 -Bildungsgeschwindigkeit nach (1) und (2) die Verbrauchsgeschwindigkeit für J_2 nach (3) eben übertrifft. Beispiel: AsO_3''' , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''$.

Typ III. Hierzu gehören diejenigen Stoffe, bei denen der Teilvorgang (2), die *Dushman*-Reaktion, am schnellsten verläuft, so dass der allmählich auftretende Blauumschlag dann eintritt, wenn die Konzentration der J' -Ionen den Betrag (10^{-8} -m.) erreicht hat, der für die Bildung des blauen J_2 - J' -Stärkekomplexes erforderlich ist. Vor der Blaufärbung ist eine mehr oder weniger rasch zunehmende Gelbfärbung der Lösung durch freies Jod zu beobachten. Beispiele: Alle photographischen Entwicklersubstanzen.

In der nachfolgenden Arbeit²⁾ werden etliche neue Beobachtungen zu dem Verhalten von Typ I, von Typ II und besonders von Typ III berichtet.

¹⁾ VI. Mitt. Helv. **32**, 692 (1949).

²⁾ Über Einzelheiten vgl. die Dissertation von Th. Rohr, ETH Zürich 1953, die das hier berichtete Tatsachenmaterial vielfach ergänzt, die aber auch anderseits durch weitere Versuche und Überlegungen zur Frage des Reaktionsmechanismus ergänzt wird.