

Zusammenfassung.

Unter dem Einfluss starker Säure lässt sich das farblose Calebassin in das gelbe Isocalebassin der gleichen Summenformel überführen. Calebassinjodid lässt sich katalytisch zum Tetrahydro-calebassinjodid hydrieren, letzteres durch Säure zum Iso-tetrahydro-calebassin-hydrojodid isomerisieren. Die letztgenannte Verbindung erleidet bei der Hydrierung in 0,01-n. NaOH einen *Emde*-Abbau, wobei eine Tetrahydrobase entsteht, die bei der modifizierten Chromsäureoxydation neben Essigsäure Propionsäure und Methyl-äthyl-essigsäure liefert. Eine der beiden Methylgruppen der Methyl-äthyl-essigsäure muss aus der N(b)-ständigen Methylengruppe des Iso-tetrahydro-calebassins, die andere aus der Äthyliden-Seitenkette stammen, welche im Calebassin und Isocalebassin durch Ozonabbau nachgewiesen ist. Diese Ergebnisse erlauben Aussagen über die Struktur jenes Ringes zu machen, welcher das N(b)-Stickstoffatom und den Äthylidenrest enthält. Die Stellung der Äthylidengruppe gegenüber dem N(b)-Stickstoff ist dieselbe wie in den Curare-Alkaloiden Mavacurin, Fluorocurin, C-Curarin, dem C-Alkaloid T und dem Tetraphyllicin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

90. Die Methylierungs- und Äthylierungsprodukte des Tetrahydro-carbazols

von F. Berlage und P. Karrer.

(14. III. 57.)

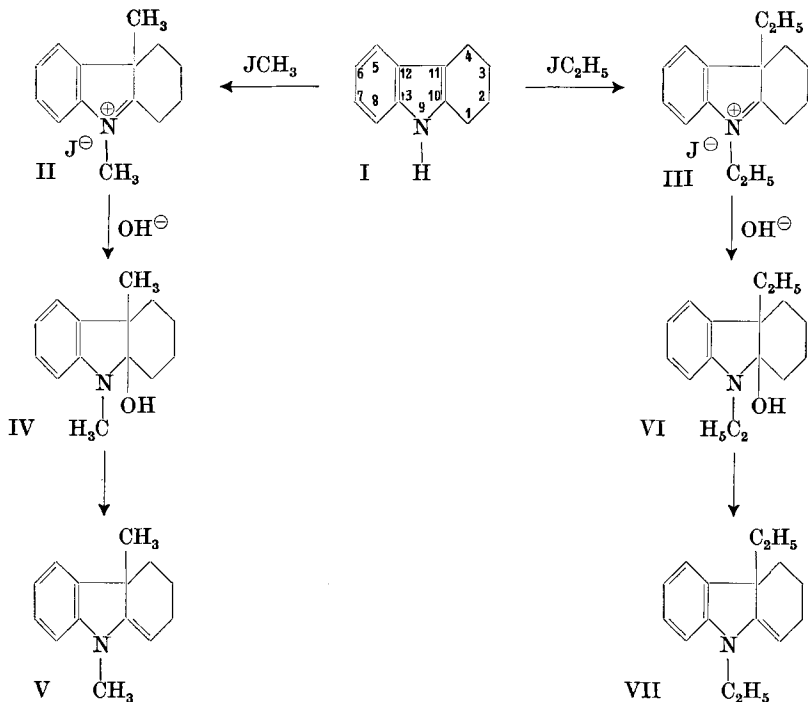
Schon im Jahre 1900 hat *G. Plancher*¹⁾ durch Einwirkung von Methyljodid auf Tetrahydro-carbazol (I) eine Verbindung erhalten, der er die Konstitution des 9,11-Dimethyl- $\Delta^{9,10}$ -carbazoleniniumjodids (II) zuerteilte. Später haben *G. Plancher*, *B. Cecchetti* & *E. Ghigi*²⁾ ein entsprechendes Diäthylderivat III hergestellt.

Obwohl die genannten Autoren beachtenswerte Gründe für die vorgeschlagenen Konstitutionsformeln beibrachten, waren diese bisher wohl noch nicht ganz gesichert, insbesondere fehlte auch ihre Kontrolle durch Aufnahme der Absorptionsspektren. Da im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Calebassen-curare-alkaloide genaue Kenntnisse über die chromophoren Systeme von partiell hydrierten Carbazol- und β -Carbolin-Derivaten erwünscht waren, haben wir die

¹⁾ *G. Plancher*, Gazz. chim. ital. **30**, II 559 (1900). Weitere Literaturangaben siehe bei ²⁾.

²⁾ Gazz. chim. ital. **59**, 334 (1929).

Plancher'schen Verbindungen erneut hergestellt und ihre UV.-Spektren aufgenommen. Im Weiteren wurden die UV.-Spektren hydrierter β -Carbolin-Verbindungen verglichen.



Aus den Jodiden II und III bilden sich bei der Einwirkung von Na_2CO_3 zunächst die unbeständigen Carbinolbasen IV bzw. VI, die unter Verlust von Wasser in 9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin (V) bzw. 9,11-Diäthyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin (VII) übergehen.

Die Jodide II und III besitzen typische Indolenin-Spektren (Fig. 1 und 5)³. Die für sie vorgeschlagenen Konstitutionsformeln werden somit durch ihre spektralen Eigenschaften gestützt. In schwach schwefelsaurer Lösung ist das Indolenin-ähnliche Chromophor des Jodids II in noch schärferer Weise wirksam, dagegen zeigt die Substanz in alkoholischer 0,05-n. Kalilauge ein Indolinspektrum³ (Fig. 1). Die Ursache letzterer Erscheinung ist folgende:

Das aus dem Jodid II dargestellte 9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin (V) besitzt in Hexan ein Absorptionsspektrum (Fig. 2), welches demjenigen eines Methylen-indolins entspricht⁴. Der Verbindung kommt daher in Hexanlösung ohne Zweifel die Konstitution V zu.

³) Vgl. dazu z. B. Spektren von Indolin- bzw. Indolenin-Verbindungen: *J. Kehrle, H. Schmid, P. Waser & P. Karrer, Helv. 36, 102 (1952).*

⁴) Vgl. dazu z. B. *Helv. 36, 104 (1952).*

Nimmt man aber ihr Spektrum in 95-proz. Äthanol auf, so besitzt dieses den Charakter eines Indolinspektrums³⁾ (Fig. 3), und dasselbe gilt auch für eine Lösung in 0,05-n. alkoholischer Kalilauge. Das Jodid II geht, wie sein Spektrum in alkoholischer Kalilauge beweist, in dieselbe Verbindung über, die aus 9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin (V) und Alkohol entsteht.

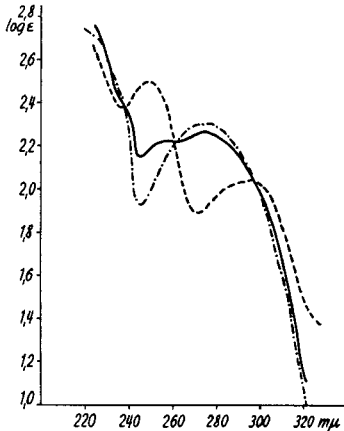


Fig. 1.

9,11-Dimethyl- $\Delta^{9,10}$ -carbazoleninium-jodid in 96-proz. Äthanol.

- neutral ($c = 0,00233$)
 - - - - 0,05-n. H_2SO_4
 - · - · 0,05-n. KOH



Fig. 2.

9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin in n-Hexan.

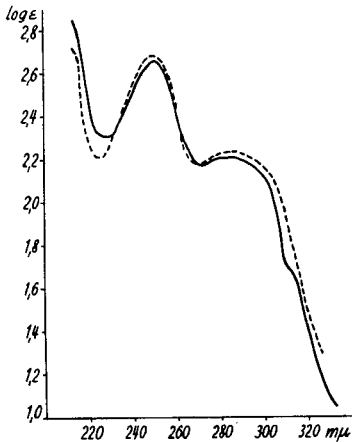


Fig. 3.

9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin in 96-proz. Äthanol.

- - - - neutral ——— 0,05-n. KOH

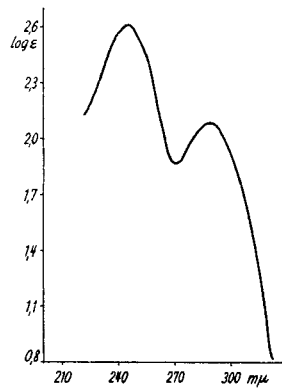
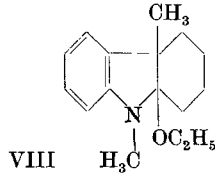


Fig. 4.

9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin in 0,05-n. verdünnt alkoholischer Kalilauge ($C_2H_5OH:H_2O = 1:4$).

Es handelt sich dabei offenbar um ein Anlagerungsprodukt von C_2H_5OH an V, etwa der Formel VIII, das aber schon beim Verdampfen des Alkohols wieder zerfällt, indem sich aus der alkoholischen Lösung nur 9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin unverändert zurückgewinnen lässt.



9,11-Diäthyl- $\Delta^{9,10}$ -carbazoleniniumjodid (III) besitzt ähnliche spektrale Eigenschaften wie das entsprechende Dimethylderivat II, d. h. in neutraler und schwach saurer alkoholischer Lösung eine für Indolenine charakteristische Absorptionskurve (Fig. 5), die aber – im Gegensatz zum Verhalten der Dimethylverbindung II – nach Zusatz von Kalilauge den Charakter einer Methylenindolin-Absorptionskurve annimmt (Fig. 5).

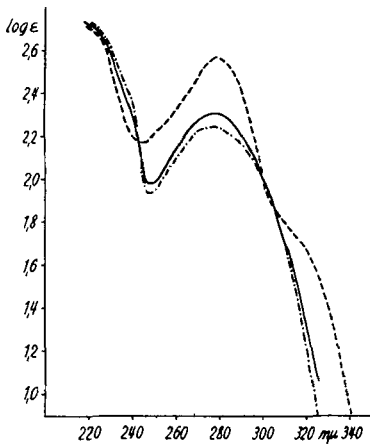


Fig. 5.

9,11-Diäthyl- $\Delta^{9,10}$ -carbazoleniniumjodid in 96-proz. Äthanol.

- neutral
- - - 0,05-n. H_2SO_4
- · - 0,05-n. KOH

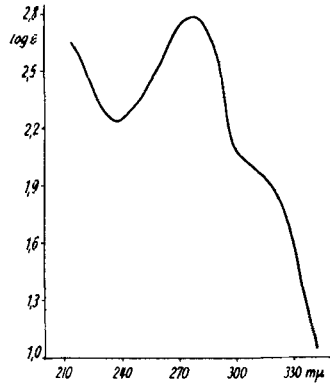


Fig. 6.

9,11-Diäthyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin in n-Hexan.

In Übereinstimmung hiermit zeigt 9,11-Diäthyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin (VII) nicht nur in Hexanlösung (Fig. 6), sondern auch in Äthanol (Fig. 7) ein Methylenindolin-Spektrum. Man wird daraus den Schluss ziehen dürfen, dass die Verbindung – im Gegensatz zum entsprechenden Dimethylderivat – in alkoholischer Lösung Alkohol nicht anlagert, vermutlich weil die grössere Äthylgruppe sterisch hindernd wirkt.

Beim Erhitzen von 9,11-Dimethyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin (V) mit Methyljodid im Bombenrohr wurde nur 9,11-Dimethyl- $\Delta^{9,10}$ -carbazoleniniumjodid (II) erhalten, d. h. es wurde durch Hydrolyse von CH_3J entstandener Jodwasserstoff angelagert.

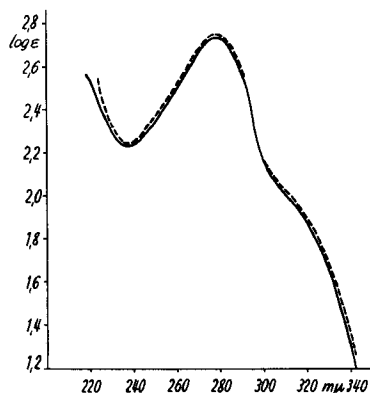


Fig. 7.

9,11-Diäthyl- $\Delta^{10,1}$ -carbazolenin in 96-proz. Äthanol.
 ————— neutral - - - - - 0,05-n. KOH

Zusammenfassung.

Die durch Methylierung bzw. Äthylierung aus Tetrahydro-carbazol gebildeten 9,11-Dialkyl- $\Delta^{9,10}$ -carbazoleniniumjodide und die aus ihnen durch Lauge gebildeten Basen wurden spektrophotometrisch untersucht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

91. Zur Konstitution der *Hantzsch'schen* Dihydro-pyridine und der aus ihnen herstellbaren ortho-Dihydro-pyridin-Derivate

von L. Kuss und P. Karrer.

(14. III. 57.)

Schon vor 75 Jahren hat *A. Hantzsch* die bekannte, nach ihm benannte Synthese von Dihydro-pyridin-Derivaten beschrieben¹⁾. Die nach dieser Methode zugänglichen Dihydro-pyridin-Derivate sind nichtbasische, neutrale Silbernitratlösungen nur in der Wärme allmählich reduzierende Substanzen, deren alkoholische Lösungen meistens

¹⁾ *A. Hantzsch*, Liebigs Ann. Chem. **215**, 6, 72 (1882); Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1744 (1885). — Vgl. auch *C. Beyer*, *ibid.* **24**, 1662 (1891); *E. Knoevenagel*, *ibid.* **31**, 738, 761 (1898) und spätere Arbeiten.