

# Über die Darstellung von Indeno (3',2':2,3)-indolen nach der FISCHERSchen Indolsynthese und deren Dehydrierung

VON GERHARD KEMPTER, MARTIN SCHWALBA, WERNER STOSS und  
KLAUS WALTER<sup>1)</sup>

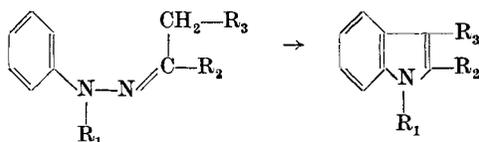
## Inhaltsübersicht

Nach der FISCHERSchen Indolsynthese wurden aus substituierten Arylhydrazinen und verschiedenen Cyclo-alkanonen solche Indeno (3',2':2,3)-indole dargestellt, aus denen Abkömmlinge des quasiaromatischen Azpentalen-Systems, das von W. TREIBS<sup>2)</sup> beschrieben wurde, entstehen können.

Einige Indeno (3',2':2,3)-indole wurden durch Dehydrierung mit Schwefel in siedendem Chinolin in die entsprechenden substituierten Azpentalene übergeführt. Die sichtbaren Spektren werden diskutiert.

---

Im Jahre 1884 fanden FISCHER und HESS<sup>3)</sup>, daß das unsymmetrische Methylphenylhydrazon der Brenztraubensäure sich beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure unter Ammoniakabspaltung in 1-Methylindol-2-carbonsäure umlagert. Diese säurekatalysierte Reaktion ist unter der Voraussetzung allgemein anwendbar, daß sich neben dem Kohlenstoffatom, das die Hydrazonbindung eingeht, eine Methyl- oder Methyleneinheit befindet.



FISCHER nahm an, daß der  $\beta$ -ständige Stickstoff abgespalten wird. Diese Annahme wurde neuerdings durch Versuche von CLUSIUS und WEISSER<sup>4)</sup> bestätigt, die mit <sup>15</sup>N-markierten Hydrazonen arbeiteten.

---

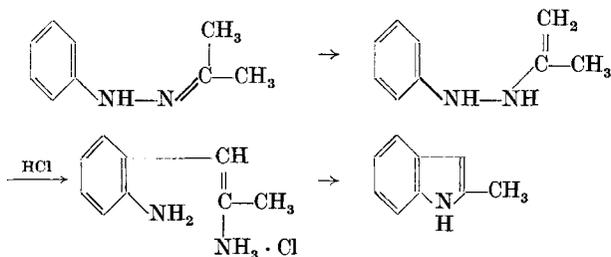
<sup>1)</sup> Teil der Diplomarbeiten M. SCHWALBA, W. STOSS u. K. WALTER, Leipzig 1960.

<sup>2)</sup> W. TREIBS, *Naturwissenschaften* **5**, 170 (1959).

<sup>3)</sup> E. FISCHER u. O. HESS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **17**, 559 (1884).

<sup>4)</sup> K. CLUSIUS u. H. R. WEISSER, *Helv. chim. Acta* **35**, 400 (1952).

Den Ablauf der Reaktion erklärt der von ROBINSON und ROBINSON<sup>5)</sup> gegebene 3-Stufen-Mechanismus. Unter dem Einfluß des Säurekatalysators wird das Hydrazon in ein ungesättigtes Hydrazin überführt, das sich dann nach Art einer o-Benzidinumlagerung in ein o,o'-Diamin verwandelt. Der Ringschluß erfolgt durch Abspaltung von Ammoniak.



Wir verwendeten die FISCHERSche Indolsynthese zur Darstellung von Indeno-indolen, deren Dehydrierung zu Azpentalenen untersucht wurde.

### A. Indeno-indole

Wir benutzten als Ketokomponenten Indanon-(1) und 4,7-Dimethylindanon-(3), als Hydrazinokomponenten p-Xenyl-, p-Methoxy- bzw. p-Äthoxyphenyl-, Toly- und Fluorenyl-hydrazin. Außerdem wurden einige Cyclopentindole unter Verwendung von Cyclopentanon als Ketokomponente hergestellt (siehe Tab. 1).

Die Cyclisierung der entsprechenden Hydrazone zu Indolen gelang uns mit Eisessig oder Polyphosphorsäure. In einigen Fällen verzichteten wir auf die Isolierung der Hydrazone, da bei der Darstellung im Einstufenverfahren nach SEKA und KELLERMANN<sup>6)</sup> in Gegenwart halbkonzentrierter Salzsäure bessere Ausbeuten an Indolen erzielt wurden.

Die IR-Spektren zeigten die charakteristischen NH-Banden.

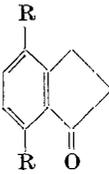
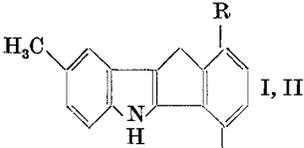
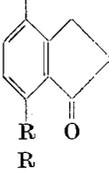
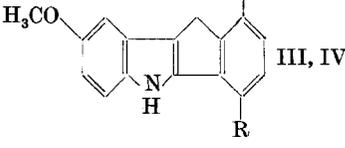
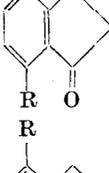
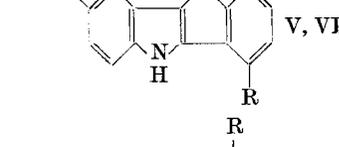
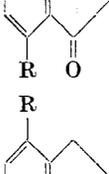
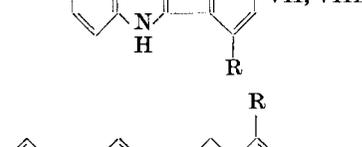
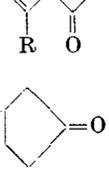
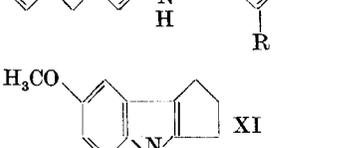
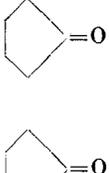
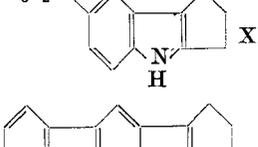
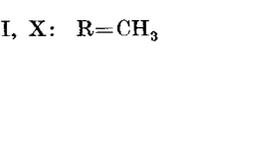
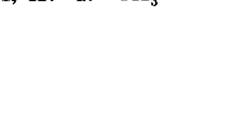
### B. Azpentalene

Durch Dehydrierung der Indeno (3',2':2,3)-indole gelangten wir zu Derivaten des von W. TREIBS<sup>1)</sup> beschriebenen Azpentalensystems. Das Fehlen ausgeprägt basischer Eigenschaften und die Tatsache, daß sich die Verbindungen nicht quarternieren lassen, deuten auf die Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Stickstoffes in die Mesomerie des Gesamtsystems hin. Auch die bei der Dehydrierung der Indole zu den

<sup>5)</sup> G. M. ROBINSON u. R. ROBINSON, J. chem. Soc. London **113**, 639 (1918).

<sup>6)</sup> R. SEKA u. W. KELLERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **75** B, 1730 (1942).

Tabelle 1  
Übersicht der dargestellten Indole

-hydrazin	Keton	Indol
4-Tolyl-		 I, II
4-Methoxyphenyl-		 III, IV
4-Äthoxyphenyl-		 V, VI
4 Xenyl-		 VII, VIII
Fluorenyl-(2)-		 IX, X
4-Methoxyphenyl-		 XI
4-Äthoxyphenyl-		 XII
Fluorenyl-(2)-		 XIII

I, III, V, VII, IX: R=H; II, IV, VI, VIII, X: R=CH<sub>3</sub>

Azpentalenen auftretende Farbänderung (farblos  $\rightarrow$  intensiv rot) rechtfertigt diesen Schluß.



Die Dehydrierung erfolgte durch Schwefel in siedendem Chinolin. Die entstandenen Azpentalenderivate wurden anschließend durch Chromatographieren an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt.

Tabelle 2  
Substituierte Dibenzazpentalene

Indeno-indol	Azpentalen
I, II	 XIV: R=H XV: R=CH <sub>3</sub>
III, IV	 XVI: R=H XVII: R=CH <sub>3</sub>
VII, VIII	 XVIII: R=H XIX: R=CH <sub>3</sub>
IX, X	 XX: R=H XXI: R=CH <sub>3</sub>

Von den beschriebenen Azpentalenen wurden die sichtbaren Spektren angefertigt. Es treten ähnliche Maxima auf, wie sie von W. TREIBS<sup>2)</sup> für das Dibenzazpentalen angegeben wurden.

Tabelle 3  
Spektren der Azpentalene

Azpentalen	$\lambda$ [m $\mu$ ]	$\epsilon$
XIV	454, 538	
XV	549	1530
XVI	478, 536	5200, 4700
XVII	442, 542	1480, 4630
XVIII	428, 541	1980, 4630
XIX	536	1110
XX	528	3860
XXI	455	1050

## Experimenteller Teil

### A. Darstellung der Indole

5-Methylindeno (3',2':2,3)-indol (I) 8,5 g p-Tolyldiazinhydrochlorid werden in 50 ml Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 7,5 g Indanon-(I) in 30 ml Äthanol unter Zusatz von 5 ml HCl konz. 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Indol fällt schon während des Siedens in Form weißer Blättchen aus.

Ausbeute: 7,5 g (70%); Schmp.: 231° (Z) aus Äthanol.

Analyse: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (219,3) ber.: C 89,00%; H 5,98%; N 6,39%;  
gef.: C 88,60%; H 5,91%; N 6,51%.

4',7',5-Trimethylindeno(3',2':2,3)-indol (II) 6,5 g freies p-Tolyldiazin werden in 65 ml 50proz. Essigsäure gelöst. Den unlöslichen Rückstand filtriert man ab. Nach Zugabe von 8 g 4,7-Dimethylindanon, gelöst in 15 ml Alkohol, wird 25 Minuten auf 60° erhitzt. Gelbe Kristalle des Hydrazons scheiden sich ab. An der Luft färbt sich die Substanz unter Zersetzung langsam braun.

Ausbeute: 80%, Schmp.: 122–123°.

7,8 g des Hydrazons löst man in 25 ml Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Dann wird 3 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Indol fällt schon in der Hitze aus.

Ausbeute: 6,9 g (95%), Schmp.: 186–188° (aus Toluol).

Analyse: C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N (247,3) ber.: C 87,41%; H 6,93%; N 5,64%;  
gef.: C 87,51%; H 6,74%; N 5,59%.

5-Methoxyindeno(3',2':2,3)-indol (III). 3 g p-Methoxyphenylhydrazinhydrochlorid werden zusammen mit 3 g Indanon-(I) in 100 ml Methanol 2½ Stunden am Rückfluß erhitzt. Aus der sich rot färbenden Lösung scheiden sich Blättchen ab, die aus Toluol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 2,8 g (70%), Schmp.: 206°.

Analyse: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO (235,3) ber.: C 81,25%; H 5,57%; N 5,95%;  
gef.: C 81,62%; H 5,63%; N 5,60%.

4',7'-Dimethyl-5-methoxyindeno(3',2':2,3)-indol (IV). 7,2 g freies p-Methoxyphenylhydrazin werden in 75 ml 50proz. Essigsäure gelöst. Dazu gibt man 8 g 4,7-Di-

methylindanon in 20 ml Alkohol. Man erwärmt 20 Minuten auf 50°. Gelbe Kristalle scheiden sich ab.

Ausbeute: 60%, Schmp.: 118–119°.

8 g des Hydrazons werden in 20 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst und 2 Minuten am Rückfluß gekocht.

Ausbeute: 4,5 g (70%), Schmp.: 214–216° (aus Alkohol).

Analyse:  $C_{18}H_{17}NO$  (263,3) ber.: C 82,10%; H 6,51%; N 5,32%;  
gef.: C 81,87%; H 6,75%; N 5,54%.

5-Äthoxyindeno(3',2':2,3)-indol (V). 3,6 g p-Äthoxyphenylhydrazinhydrochlorid in 50 ml Methanol werden mit 3 g Indanon-(1) in 50 ml Methanol 2½ Stunden am Rückfluß gekocht. Aus der intensiv rot gefärbten Lösung fällt das Indol beim Abkühlen aus.

Ausbeute: 3,5 g (75%), Schmp.: 161° (aus Alkohol).

Analyse:  $C_{17}H_{15}NO$  (249,3) ber.: C 81,90%; H 6,07%; N 5,60%;  
gef.: C 82,00%; H 6,11%; N 5,80%.

4',7'-Dimethyl-5-äthoxyindeno(3',2':2,3)-indol (VI). 10 g p-Äthoxyphenylhydrazinhydrochlorid werden in 150 ml Alkohol, der mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, gelöst. Man erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird der Alkohol zur Hälfte verdampft. Das abgeschiedene Indol wird in feinen weißen Nadeln erhalten.

Ausbeute: 8 g (60%), Schmp.: 161–162° (Cyclohexan).

Analyse:  $C_{19}H_{19}NO$  (277,4) ber.: C 82,28%; H 6,90%; N 5,05%;  
gef.: C 82,45%; H 7,21%; N 5,34%.

5-Phenylindeno(3',2':2,3)-indol (VII). Das Indol wird analog der Darstellung von VI aus 4,4 g p-Xenylhydrazinhydrochlorid und 3 g Indanon-(1) hergestellt.

Ausbeute: 4,0 g (62%), Schmp.: 220° (aus Toluol).

Analyse:  $C_{21}H_{15}N$  (281,4) ber.: C 89,65%; H 5,37%; N 4,98%;  
gef.: C 89,90%; H 5,30%; N 5,11%.

4',7'-Dimethyl-5-phenylindeno(3',2':2,3)-indol (VIII). 9 g p-Xenylhydrazin in 90 ml 50proz. Essigsäure werden mit 8 g 4,7-Dimethylindanon in 20 ml Alkohol 20 Minuten auf 60° erwärmt. Das Hydrazon fällt beim Erkalten aus.

Ausbeute: 55%, Schmp.: 241°.

8 g des Hydrazons werden in 30 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Indol scheidet sich ab.

Ausbeute: 4,5 g (60%), Schmp.: 210–212° (Toluol).

Analyse:  $C_{23}H_{19}N$  (309,4) ber.: C 89,28%; H 6,19%; N 4,53%;  
gef.: C 89,45%; H 6,32%; N 4,28%.

5,6-Indanoindeno(3',2':2,3)-indol (IX). Das Hydrazon erhält man aus 4,6 g Fluorenylhydrazinhydrochlorid und 3 g Indanon-(1) in 100 ml Methanol nach zweistündigem Erhitzen.

Ausbeute: 95%, Schmp.: 250° (Z).

3 g des Hydrazons werden in 45 g Polyphosphorsäure eingetragen und 1 Stunde bei 50° gehalten. Beim Zersetzen mit Eiswasser fällt das Indol in braunen Flocken aus.

Ausbeute: 0,8 g (32%), Schmp.: 375° (aus Toluol).

Analyse:  $C_{22}H_{15}N$  (293,4) ber.: C 90,07%; H 5,15%; N 4,42%;  
gef.: C 90,11%; H 5,12%; N 4,89%.

4,7'-Dimethyl-5,6-indanoindeno(3',2':2,3)-indol (X). Das Hydrazon wird aus 12,5 g Fluorenylhydrazinhydrochlorid und 8 g 4,7-Dimethylindanon durch vierstündiges Erhitzen in 500 ml Alkohol hergestellt.

Ausbeute: 50%, Schmp.: 205°.

8 g Hydrazon werden 5 Minuten in 25 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig erhitzt. Das Indol fällt nach dem Abkühlen aus.

Ausbeute: 4,5 g (60%), Schmp.: 266–268° (aus Alkohol).

Analyse:  $C_{24}H_{19}N$  (321,4) ber.: C 89,69%; H 5,96%; N 4,35%;  
gef.: C 90,00%; H 6,11%; N 4,09%.

5-Methoxycyclopentindol (XI). 3,4 g p-Methoxyphenylhydrazinhydrochlorid werden mit 3 g Cyclopentanon in 200 ml Alkohol 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen der Hälfte des Alkohols fällt das Indol aus.

Ausbeute: 1,9 g (35%), Schmp.: 123–126°.

Analyse:  $C_{12}H_{19}NO$  (187,2) ber.: C 76,98%; H 6,99%; N 7,48%;  
gef.: C 76,68%; H 7,15%; N 7,86%.

5-Äthoxycyclopentindol (XII). Das Indol wurde analog (XI) dargestellt.

Ausbeute: 2,0 g (40%), Schmp.: 148–150°.

Analyse:  $C_{13}H_{15}NO$  (201,3) ber.: C 77,58%; H 7,51%; N 7,00%;  
gef.: C 77,23%; H 7,79%; N 7,38.

5,6-Indanocyclopentindol (XIII). 5 g Cyclopentanon-fluorenylhydrazon, das in der oben beschriebenen Weise hergestellt wurde, werden in 20 ml Eisessig 10 Minuten gekocht. Das Indol fällt beim Abkühlen aus.

Ausbeute: 3,4 g (70%), Schmp.: 174° (aus Cyclohexan).

Analyse:  $C_{18}H_{15}N$  (245,3) ber.: C 88,13%; H 6,16%; N 5,71%;  
gef.: C 87,79%; H 6,33%; N 5,95%.

## B. Azpentalene

Alle substituierten Dibenzazpentalene werden nach folgender Vorschrift dargestellt:

2 g Indol werden mit 0,6 g Schwefelblüte in 50 g Chinolin 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die rotbraune Lösung wird nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen und mit 2 n HCl bis zu deren Entfärbung ausgeschüttelt. Anschließend wird neutral gewaschen, getrocknet, eingengt und chromatographiert. Als Säulenfüllung wird  $Al_2O_3$  der Firma Merck (Aktivitätsstufe III, alkalisch) verwendet. Die Elution erfolgt mit einem Gemisch Äther-Benzol 1:1. Nach Einengen wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Tabelle 4  
Physikalische Daten und Analysenwerte der Azpentalene

Azpentalen	Schmp.	Farbe	Analyseergebnisse		
XIV	270° (Z.)	schwarz	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N	(217,3)	ber.: N 6,45% gef.: N 5,99%
XV	228°	schwarz	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N	(245,3)	ber.: N 5,71% gef.: N 5,35%
XVI	238°	rot	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ON	(233,3)	ber.: N 6,00% gef.: N 5,87%
XVII	195°	schmutzig- grün	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ON	(261,3)	ber.: N 5,62% gef.: N 5,43%
XVIII	174°	schwarz	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N	(279,4)	ber.: N 5,01% gef.: N 4,72%
XIX	244°	schwarz	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N	(307,4)	ber.: N 4,74% gef.: N 4,51%
XX	220° (Z.)	violett	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N	(291,4)	ber.: N 4,81% gef.: N 4,76%
XXI	235° (Z.)	violett	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N	(319,4)	ber.: N 4,39% gef.: N 4,75%

Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN, die Spektren von den Herren Dr. R. BORS DORF und Dr. M. SCHOLZ am Institut für Organische Chemie angefertigt.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1961.