

Les cations alcalino-terreux et les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{--}$  ne gênent pas; par contre, la présence de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Al}^{+++}$  rend la méthode inemployable. Un éclairage trop intense est nuisible.

Une variante de la méthode permet de doser l'anion phosphate. La solution est d'abord amenée au  $p_{\text{H}}$  correspondant au phosphate diacide; on effectue ensuite le titrage par la soude en présence de nitrate d'argent selon la réaction:



Ecole de Chimie de l'Université de Lausanne.

## 251. Über Dipyrrolino-3',4':1,2; 3'',4'':4,5-benzol

(61. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen<sup>1)</sup>)

von P. Ruggli † und G. Geiger.

(21. X. 47.)

In früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> wurde die Synthese verschiedener Derivate des Dipyrrolo-2',3':1,2; 2'',3'':5,4-benzols („lin. m-Benzodipyrrol“) und des Dipyrrolo-2',3':1,2; 2'',3'':4,5-benzols („lin. p-Benzodipyrrol“) beschrieben. Mit der Herstellung eines weiteren Isomeren, des Dipyrrolino-3',4':1,2; 3'',4'':4,5-benzols (I), und dessen Derivaten befasst sich die vorliegende Arbeit.

Prinzipiell bestehen für eine solche Synthese dieselben Möglichkeiten, wie sie zur Herstellung von Iso-indolin (Monopyrrolino-benzol) und dessen Derivaten zahlreich in der Literatur beschrieben sind. Am aussichtsreichsten für die Übertragung auf eine zum beidseitig anellierten Produkt führende Synthese schien uns die Umsetzung von o-Xylylen-di-halogeniden mit primären Amin<sup>3)</sup>. Dementsprechend benötigten wir ein 1,2,4,5-Tetrahalogenid des Durols.

Zu dessen Bereitung gingen wir von m-Xylol aus, das wir durch 24-stündiges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und wässriger Formalinlösung in das 1,3-Dimethyl-4,6-bis-chlormethyl-benzol (Durylenchlorid) überführten<sup>4)</sup>. Daraus erhielten wir durch Chlorieren in Acetylentetrachlorid bei 100<sup>0</sup>—110<sup>0</sup> neben öligen Produkten in ca. 15-proz. Ausbeute das gut krystallisierte Tetrachlordurol (X).

<sup>1)</sup> 60. Mitteilung: E. Leupin und H. Dahn, *Helv.* **30**, 1945 (1947).

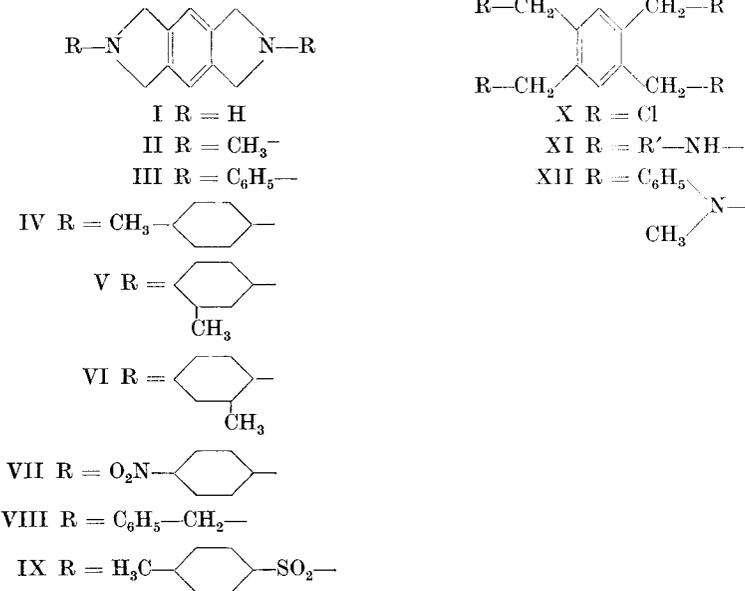
<sup>2)</sup> P. Ruggli und A. Zimmermann, *Helv.* **16**, 69 (1933); P. Ruggli und O. Straub, *Helv.* **19**, 326 (1936) und **21**, 1084 (1938); P. Ruggli und Ch. Petitjean, *Helv.* **19**, 928 (1936).

<sup>3)</sup> M. Scholtz, *B.* **31**, 414, 627, 1154, 1707 (1898); M. Scholtz und R. Wolfrum, *B.* **43**, 2304 (1910); J. v. Braun, *B.* **43**, 1359 (1910) und **51**, 103 (1918).

<sup>4)</sup> J. v. Braun, *B.* **67**, 1094 (1934).

Um zu Derivaten des Dipyrrolino-benzols (I) zu gelangen, setzten wir Tetrachlordurol mit verschiedenen primären Aminen um. Dabei liessen wir, wo dies mit den übrigen Reaktionsbedingungen vereinbar war, stets das Chlorid langsam zur (alkoholischen) Lösung eines Überschusses des Amins gelangen, um die Bildung von höhermolekularen Verbindungen (entstanden durch Anlagerung von Tetrachlordurol an schon gebildete tert. Base) einzuschränken.

So erhielten wir aus den entsprechenden Aminen die Derivate II bis VIII. Nur bei der Herstellung von Di-tosyl-dipyrrolino-benzol (IX) wurden in Anlehnung an die Synthese von Tosyl-iso-indolin<sup>1)</sup> Natrium äthylat und Soda als Kondensationsmittel zugegeben.



Die Ausbeuten betragen zwischen 20% (Substanz II) und 70% (Substanz IV). Im allgemeinen war die Ausbeute um so besser, je grösser der Substituent am Stickstoff war.

Im Unterschied zu den Erfahrungen von *Scholtz*<sup>2)</sup> bei der analogen einseitigen Reaktion erhielten wir nie tetra-substituierte Produkte von der Konstitution XI. Selbst bei der Verwendung von o-Toluidin als Base stellten wir das ringgeschlossene N,N'-Di-(o-Tolyl)-dipyrrolino-benzol (VI) fest, während aus o-Toluidin und o-Xylylenbromid das offene Di-(o-tolyl)-o-xylylen-diamin erhalten wurde<sup>3)</sup>. Hingegen lieferte der Umsatz von Tetrachlordurol mit Methylanilin, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von *Scholtz* an

<sup>1)</sup> G. W. Fenton und C. K. Ingold, Soc. **1928**, 3295.

<sup>2)</sup> B. **31**, 414, 627, 1154, 1707 (1898).

<sup>3)</sup> B. **31**, 421 (1898).

der einseitigen Reaktion, das erwartete offene Tetra-((methyl-phenyl)-amino)-durol (XII).

Benzamid, Acetamid und Tritylamin liessen sich trotz Zusatz von Natriumäthylat nicht zur Reaktion bringen.

Da eine Synthese des Grundkörpers (I) aus Tetrachlordurol und Ammoniak nicht in Frage kommt (vgl. die Reaktion von *o*-Xylylenbromid mit Ammoniak<sup>1)</sup>, mussten wir versuchen, eines der Derivate II bis IX abzubauen. Als eleganteste Abbaumethode erschien uns die Abhydrierung der Benzylreste im Di-benzyl-derivat (VIII), wie sie von *L. Birkofer*<sup>2)</sup> mit Erfolg zur Gewinnung von Iso-indolin aus dessen N-Benzyl-derivat angewendet wurde. Trotz Temperatur- und Druckerhöhung und Verwendung verschiedener Katalysatoren (PtO<sub>2</sub>, Pd, *Raney*-Nickel) wurde jedoch das Di-benzyl-dipyrrolino-benzol (VIII) von Wasserstoff in keiner Weise angegriffen. Interessanterweise liess sich auch das Tetramin XII durch Hydrieren nicht, wie nach *Birkofer* zu erwarten wäre, in Durol und Methylamin spalten, sondern blieb gänzlich unangegriffen.

Eine weitere Möglichkeit, tertiäre Stickstoffbasen zu sekundären abzubauen, besteht darin, sie mit Bromcyan zu behandeln<sup>3)</sup>. Prinzipiell kann dabei in unserem Falle entweder die am Stickstoff hängende Seitenkette entfernt oder der Pyrrolinring geöffnet werden. Immerhin erhielt *v. Braun*<sup>3)</sup> in dieser Weise, wenn auch nur in geringer Ausbeute, N-Cyan-iso-indolin, das sich dann weiter zu Iso-indolin verseifen liess.

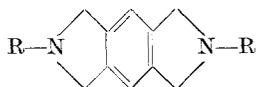
Durch 48-stündiges Stehenlassen der Lösung von Bromcyan und Di-benzyl-dipyrrolino-benzol (VIII) in Dioxan bei Zimmertemperatur erhielten wir in ca. 95-proz. Ausbeute das N,N'-Di-cyan-dipyrrolino-benzol (XIII). Zur Verseifung erhitzten wir seine Suspension in der 50-fachen Menge 25-proz. Schwefelsäure. Nach den Erfahrungen von *v. Braun* am einseitigen Analogon hätte dabei Dipyrrolino-benzol-N,N'-di-formamid (XIV) entstehen sollen. Das erhaltene Produkt ergab jedoch Analysenwerte, die auf einen Wassergehalt von 1 bis 2 Mol Wasser auf ein Mol Substanz schliessen liessen. Da sich dieser Wassergehalt auch durch Sublimation im Hochvakuum nicht entfernen liess, nehmen wir an, dass es sich nicht um Krystallwasser handelt, sondern dass eine teilweise Aufspaltung der Pyrrolinringe im Sinne der Formel XVII stattfand. Wir unterwarfen nun diese Substanz der Verseifung mit konz. Salzsäure im Rohr. Dabei war anzunehmen, dass, falls überhaupt eine Abspaltung der Carbamidgruppen stattfindet, der entstehende Amino-alkohol sich unter den angewandten Bedingungen sofort unter Wasserabspaltung zum Ring

<sup>1)</sup> *J. v. Braun*, A. **445**, 247 (1925).

<sup>2)</sup> B. **75**, 437 (1942).

<sup>3)</sup> *J. v. Braun*, B. **43**, 1353 (1910).

schliesst<sup>1)</sup>. Nach dem Abdampfen der salzsauren Reaktionslösung und Umkrystallisieren des Rückstandes erhielten wir wie erwartet das Di-hydrochlorid des Dipyrrolino-benzols (I). Mit Pikrinsäure bildete sich daraus das sehr gut krystallisierte Di-pikrat, mit Natriumnitrit das schwerlösliche N,N'-Di-nitroso-dipyrrolino-benzol (XVI). Beide Derivate zersetzen sich, ohne zu schmelzen.



XIII R = NC—

XIV R = H<sub>2</sub>N—CO—

XV R = CH<sub>3</sub>—CO—

XVI R = ON—



XVII R = H<sub>2</sub>N—CO—

XVIII R = CH<sub>3</sub>—CO—

Der Abbau zum Hydrochlorid des Grundkörpers (I) gelang noch auf eine zweite Weise. Die an und für sich naheliegende Verseifung des Di-tosyl-derivates (IX) durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr oder Erwärmen mit Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen lieferte zwar stets entweder Ausgangsmaterial oder dann kohleartige Zersetzungsprodukte. Ebenso wenig gelang der Versuch der Spaltung von IX mit konz. Kalilauge<sup>2)</sup>; in keinem Falle konnten mit Pikrinsäure, die ein empfindliches Reagens auf Dipyrrolino-benzol ist, auch nur Spuren festgestellt werden. Hingegen machten wir die interessante Feststellung, dass bei schwachem Erwärmen einer Lösung des Tosyl-derivates (IX) in konz. Schwefelsäure mit einem Überschuss von Acetylchlorid und nachherigem Verdünnen mit Eis Toluolsulfochlorid ausfiel (ca. 2 Mol Tosylchlorid auf 1 Mol angewandtes Di-tosyl-derivat). Dies liess uns vermuten, dass bei dieser Reaktion der Tosylrest gegen den Acetylrest ausgetauscht worden sei. Durch Ammoniakzusatz zu der vom Tosylchlorid abfiltrierten Lösung erhielten wir einen feinen, schwer filtrierbaren Niederschlag, in dem wir das Diacetyl-dipyrrolino-benzol (XV) vermuteten. Die Analysenwerte der sorgfältig gereinigten und im Hochvakuum getrockneten Substanz zeigten jedoch ähnliche Unstimmigkeiten gegenüber den berechneten Werten, wie die des oben beschriebenen Di-pyrrolino-benzol-di-formamids (XIV bzw. XVII): auch hier enthielt die Substanz zwischen 1 und 2 Mol Wasser, was eine Formulierung mit teilweiser Ringöffnung analog XVIII nahelegt. Auffällig ist, dass diese Erscheinung gerade beim Di-acetyl-derivat (XV bzw. XVIII) und beim Di-carbamido-derivat (XIV bzw. XVII) auftrat. Es scheint, dass die an den Ringstickstoff gebundene Carbonylgruppe eine Lockerung der N—C-Bindungen in den Pyrrolinringen bewirkt, so dass diese bei der Verseifung mitaufgespalten wurden.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. die Nicotinsynthese von *L. C. Craig*, *Am. Soc.* **55**, 2856 (1933).

<sup>2)</sup> Vgl. *G. W. Fenton* und *C. K. Ingold*, *Soc.* **1928**, 3295.

Wie das Di-formamid XIV unterwarfen wir auch das (hydratisierte) Diacetyl-derivat einer weiteren Verseifung mit konz. Salzsäure im Rohr. Nach Abdampfen der sauren Reaktionslösung und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir wiederum das Di-hydrochlorid des Dipyrrolino-benzols (I). Aus dessen wässriger Lösung mit Natriumnitrit entstand ebenfalls N,N'-Di-nitroso-dipyrrolino-benzol (XVI), wodurch die Identität mit dem aus Dipyrrolino-benzol-di-formamid (XIV) erhaltenen Hydrochlorid bewiesen war.

Die Bereitung der freien Base (I) aus dem Hydrochlorid liess sich nach den üblichen Methoden nicht durchführen. Beim Versetzen der Lösung des Hydrochlorids mit Alkalien blieb die Base in Lösung und konnte nur mit sehr viel Chloroform extrahiert werden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Stickstoffstrom hinterblieb ein brauner, pulveriger Rückstand<sup>1)</sup>. Dieser war, wie auch seine Lösung, äusserst empfindlich gegen Kohlendioxyd, was die Reinigung sehr erschwerte. Deshalb, und da durch die nachfolgend beschriebene Methylierung der Konstitutionsbeweis geliefert schien, verzichteten wir auf eine weitere Reinigung.

Zur eindeutigen Identifizierung des Hydrochlorids unterwarfen wir je eine Probe sowohl des aus dem Di-acetyl-derivat (XV) als auch des aus Dipyrrolino-benzol-di-formamid (XIV) erhaltenen Hydrochlorids der Methylierung mit Formaldehyd und Ameisensäure. Die erhaltenen Produkte erwiesen sich als identisch mit dem aus Tetrachlordurol (X) und Methylamin erhaltenen N,N'-Dimethyldipyrrolino-benzol (II), ein Zeichen, dass dem Hydrochlorid tatsächlich die Ringstruktur der Derivate II bis IX zugrunde liegt.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein danken wir für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und Herrn Dr. H. Dahn für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

### Experimenteller Teil.

#### $\omega, \omega', \omega'', \omega'''$ -Tetrachlordurol (X).

Unter Beleuchten mit einer 1000 Watt-Lampe, die in einer Entfernung von ca. 10 cm vom Kolben aufgestellt ist, wird durch die Lösung von 20 g Durylenchlorid<sup>2)</sup> in 20 g Acetylentetrachlorid unter Feuchtigkeitsausschluss bei 100–110° (Ölbad) ein trockener Chlorstrom von 4 bis 5 Blasen/Sek. (Rohrweite 4 mm) geleitet. Nach 8 Stunden wird unterbrochen und gelöstes HCl und Cl<sub>2</sub> während des Erkalts durch einen trockenen Stickstoffstrom verdrängt. Gewichtszunahme ca. 7 g (= theoretisch). Nun lässt man 24 Stunden bei –15° stehen und saugt die ausgefallenen Krystalle ab. Das Filtrat behandelt man nochmals in der oben beschriebenen Weise 4 bis 6 Stunden mit Chlor, worauf man nach Befreiung von HCl und Cl<sub>2</sub> (wie oben), durch Destillation im Vakuum ca. 80% des Lösungsmittels entfernt. Darauf lässt man wieder 24 Stunden in der Kälte stehen und saugt die Krystalle ab. Die so erhaltenen zwei Portionen von rohem

<sup>1)</sup> Bei einer sofort durchgeführten Schmelzpunktsbestimmung schmolz die Probe bei 172°–175° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit.

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. 67, 1094 (1934).

Tetrachlordurol werden, nach Abpressen auf Ton, zusammen aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so 3—4 g (11—15% der Theorie) Tetrachlordurol vom Smp. 143—145°, das zwar noch nicht völlig rein ist, aber zu den weiteren Umsetzungen verwendet werden kann.

Zur Analyse krystallisierten wir noch zweimal aus Alkohol um, wodurch der Schmelzpunkt auf 147—148° stieg.

4,193 mg Subst. gaben 6,802 mg CO<sub>2</sub> und 1,499 mg H<sub>2</sub>O

8,161 mg Subst. gaben 17,190 mg AgCl

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	Ber. C 44,15	H 3,71	Cl 52,14%
	Gef. ,, 44,27	,, 3,82	,, 52,10%

#### N, N'-Dimethyl-dipyrrolino-benzol (II).

0,5 g Tetrachlordurol werden in 10 cm<sup>3</sup> Äther suspendiert und dazu 2,5 cm<sup>3</sup> einer 20-proz. ätherischen Methylaminlösung (= fünffaches der berechneten Menge) gegeben. Das Gemisch wird im zugeschmolzenen Glasrohr 3 Stunden auf 100° erwärmt; gelegentliches Aufschütteln des Bodensatzes ist empfehlenswert. Nach dem Erkalten filtriert man die ätherische Lösung von dem gebildeten Niederschlag (bestehend aus einem gelben und einem weissen Anteil) ab und lässt sie verdunsten. Es hinterbleiben ziemlich grosse quadratische Krystalle von Dimethyl-dipyrrolino-benzol in einer Ausbeute von ca. 0,1 g (= 29% der Theorie). Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (20-proz.) erhält man die Substanz in feinen, farblosen Nadelchen, die bei 127—128° schmelzen.

3,976 mg Subst. gaben 11,180 mg CO<sub>2</sub> und 3,120 mg H<sub>2</sub>O

2,378 mg Subst. gaben 0,310 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 734 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 76,53	H 8,57	N 14,90%
	Gef. ,, 76,73	,, 8,78	,, 14,57%

Vom abfiltrierten Niederschlag löste sich der weisse Anteil in Wasser und erwies sich als Methylamin-hydrochlorid; der gelbe Anteil war weder in Wasser noch in anderen üblichen Lösungsmitteln löslich und dürfte aus verschiedenen Kondensationsprodukten von Dimethyl-dipyrrolino-benzol und Tetrachlordurol bestehen.

#### N, N'-Diphenyl-dipyrrolino-benzol (III).

Da es bei dieser wie auch bei einigen der folgenden Reaktionen von Vorteil war, das Tetrachlordurol nur langsam zum Amin gelangen zu lassen (um lokalen Überschuss zu vermeiden), bedienten wir uns wegen der Schwerlöslichkeit des Tetrachlordurols eines zwischen Kolben und Rückflusskühler angebrachten Extraktors. In diesen gaben wir in einem Faltenfilter das Tetrachlordurol, in den Kolben kam das Amin und das Lösungsmittel. Je nach der Stärke der Wärmezufuhr zum Kolben wurde dann durch das rückfliessende Lösungsmittel das Tetrachlordurol in der gewünschten Zeit gelöst und in den Kolben gespült.

Bringt man in dieser Weise während 1 bis 2 Stunden 1 g Tetrachlordurol mit 2 g Anilin in 40 cm<sup>3</sup> Alkohol zur Reaktion, so bildet sich bald ein Niederschlag. Man lässt noch eine weitere Stunde kochen, lässt erkalten und saugt ab. Der Niederschlag wird von Anilin-hydrochlorid durch Waschen mit Wasser, von unumgesetztem Tetrachlordurol durch Waschen mit Chloroform befreit. Das zurückbleibende graue Rohprodukt (0,5 bis 0,6 g) wird aus siedendem Anilin umkrystallisiert, wodurch man das Diphenyl-dipyrrolino-benzol in feinen, farblosen, perlmutterglänzenden Krystallen erhält.

Die Substanz zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Bräunung bei ca. 350°. Erhitzt man sie langsam, so beginnt sie sich schon bei ca. 280° zu verfärben und von 300° an langsam zu zerfliessen, ohne dass man von eigentlichem Schmelzen sprechen könnte.

3,990 mg Subst. gaben 12,390 mg CO<sub>2</sub> und 2,315 mg H<sub>2</sub>O

3,274 mg Subst. gaben 0,270 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 739 mm)

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 84,58	H 6,45	N 8,97%
	Gef. ,, 84,74	,, 6,49	,, 9,15%

## N, N'-Di-(p-tolyl)-dipyrrolino-benzol (IV).

1,4 g frischgereinigtes p-Toluidin werden in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und wie oben beschrieben mit 0,5 g Tetrachlordurol umgesetzt. Die Wärmezufuhr wird so reguliert, dass während zwei Stunden alles Tetrachlordurol in den Kolben gespült wird. Nach einer weiteren Stunde lässt man erkalten und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Zur Entfernung von Toluidin-hydrochlorid und Tetrachlordurol wird mit Wasser und Chloroform ausgewaschen. Als Rückstand erhält man so 0,5 g graues, feinkristallines Rohprodukt. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Anilin erhält man das Di-(p-tolyl)-dipyrrolino-benzol in feinen, farblosen rhombischen Krystallen. Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt; bei 320° beginnt sie, unter teilweiser Zersetzung zu sublimieren.

3,958 mg Subst. gaben 12,331 mg CO<sub>2</sub> und 2,544 mg H<sub>2</sub>O

3,731 mg Subst. gaben 0,286 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°, 733 mm)

C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 84,65	H 7,11	N 8,24%
	Gef. ,, 85,02	„ 7,19	„ 8,59%

## N, N'-Di-(m-tolyl)-dipyrrolino-benzol (V).

1,4 g frischdestilliertes m-Toluidin werden, wie oben beschrieben, in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 0,5 g Tetrachlordurol umgesetzt. Nach dem Waschen mit Wasser und Chloroform erhält man 0,4 g rohes Di-(m-tolyl)-dipyrrolino-benzol von grau-oranger Farbe. Man krystallisiert aus siedendem Anilin um und erhält das Produkt in feinen farblosen Krystallen, die einen Smp von 337° (unter beginnender Zersetzung) besitzen und in allen Lösungsmitteln ausser Anilin und Nitrobenzol unlöslich sind.

3,727 mg Subst. gaben 11,516 mg CO<sub>2</sub> und 2,324 mg H<sub>2</sub>O

3,631 mg Subst. gaben 0,270 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 732 mm)

C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 84,65	H 7,11	N 8,24%
	Gef. ,, 84,32	„ 6,97	„ 8,40%

## N, N'-Di-(o-tolyl)-dipyrrolino-benzol (VI).

1,5 g o-Toluidin werden in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und dazu in der beschriebenen Weise 0,5 g Tetrachlordurol während zwei Stunden zugefügt. Man lässt noch 4 Stunden weiter kochen und kühlt ab. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Alkohol mehrmals gewaschen. Man erhält so ca. 0,45 g an rohem Di-(o-tolyl)-dipyrrolino-benzol von bräunlich-grauer Farbe. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester, der das Produkt gut löst, eventuell unter Zusatz von Alkohol (der nur schlecht löst), erhält man farblose bis schwach rosa gefärbte Blättchen vom Smp. 167—168°.

3,417 mg Subst. gaben 10,759 mg CO<sub>2</sub> und 2,242 mg H<sub>2</sub>O

3,513 mg Subst. gaben 0,265 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 739 mm)

C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 84,65	H 7,11	N 8,24%
	Gef. ,, 84,59	„ 7,22	„ 8,60%

## N, N'-Di-(p-toluolsulfonyl)-dipyrrolino-benzol (IX).

Zu einer Lösung von 1 g frisch geschnittenem Natrium in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol werden 8 g p-Toluolsulfamid und 3 g wasserfreie Soda gegeben und die Lösung bzw. Suspension unter Feuchtigkeitsausschluss auf dem Wasserbad zum Sieden gebracht. Während 3 Stunden werden dazu 4 g festes Tetrachlordurol in kleinen Portionen gegeben. Nach weiterem 6-stündigem Kochen wird erkalten gelassen und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Zur Entfernung des überschüssigen Toluolsulfamids und Natriumcarbonats wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Das nicht umgesetzte Tetrachlordurol entfernt man durch Waschen mit Chloroform. Auf diese Weise werden 3,5—4 g fast reines Di-tosyl-dipyrrolino-benzol erhalten.

Zur Reinigung wird das rohe Produkt aus viel siedendem Anilin umkrystallisiert, wodurch man die Substanz in feinen farblosen Krystallen erhält. Das Di-tosyl-di-

pyrrolino-benzol schmilzt bis 360° nicht; bei längerem Erhitzen über 300° färbt es sich dunkel.

4,210 mg Subst.	gaben 9,299 mg CO <sub>2</sub>	und 1,959 mg H <sub>2</sub> O
5,673 mg Subst.	gaben 0,288 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(17°, 741 mm)
C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 61,50	H 5,17 N 5,57%
	Gef. ,, 60,28	,, 5,21 ,, 5,83%

N, N'-Di-(p-nitrophenyl)-dipyrrolino-benzol (VII).

1,7 g p-Nitranilin werden, wie bei Di-phenyl-dipyrrolino-benzol (III) beschrieben, in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst mit 0,5 g Tetrachlordurol zum Umsatz gebracht. Man sorgt jedoch dafür, dass das Herunterlösen des Chlorids 3 Stunden dauert, da die Reaktionsgeschwindigkeit hier kleiner ist, was sich im verzögerten Auftreten des Niederschlags zeigt. Nach weiterem 3-stündigem Kochen wird erkalten gelassen, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Chloroform gewaschen. Es hinterbleiben 0,5 g orangebraunes Rohprodukt.

Zur Reinigung muss das rohe Di-nitrophenyl-dipyrrolino-benzol mehrmals aus siedendem Anilin umkristallisiert werden. Das reine Produkt besitzt eine zitronengelbe Farbe, färbt sich jedoch beim Aufbewahren wieder orange. Oberhalb 300° beginnt es zu verkohlen, ohne zu schmelzen.

2,873 mg Subst.	gaben 6,923 mg CO <sub>2</sub>	und 1,208 mg H <sub>2</sub> O
2,380 mg Subst.	gaben 0,296 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18,5°, 738 mm)
C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 65,64	H 4,51 N 13,93%
	Gef. ,, 65,76	,, 4,70 ,, 14,14%

N, N'-Di-benzyl-dipyrrolino-benzol (VIII).

4 g Tetrachlordurol und 10 g Benzylamin, gelöst in 70 cm<sup>3</sup> Alkohol, werden, wie beim Di-phenyl-Derivat beschrieben, umgesetzt, und zwar so, dass das Chlorid innerhalb 3 Stunden zur Aminlösung gelangt. Während dieser ganzen Zeit wird trockener Stickstoff durch die Apparatur geleitet, und dann zur Vervollständigung der Reaktion noch 8 Stunden (ebenfalls im Stickstoffstrom) im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und zweimal mit kaltem Alkohol gewaschen; Rückstand: 3,2 g. Durch Einengen des Filtrats, Absaugen des entstandenen Krystallbreis und Auswaschen mit Wasser, wobei ein grosser Teil, bestehend aus Benzylamin-hydrochlorid, entfernt wird, wird noch eine geringe Menge an Rohprodukt erhalten. Diese wird mit der Hauptmenge vereinigt und ein- bis zweimal aus Alkohol umkristallisiert. So erhält man 2,5 g an reinem Dibenzyl-dipyrrolino-benzol in farblosen, bis 1 cm langen Krystallnadeln vom Smp. 160–161°.

3,834 mg Subst.	gaben 11,912 mg CO <sub>2</sub>	und 2,491 mg H <sub>2</sub> O
3,446 mg Subst.	gaben 0,253 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18°, 742 mm)
C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 84,65	H 7,11 N 8,24%
	Gef. ,, 84,73	,, 7,27 ,, 8,24%

Das Di-pikrat wird in der üblichen Weise mit alkoholischer Pikrinsäure dargestellt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Salz in feinen Rhomboedern, die bei 240° verkohlen, ohne zu schmelzen.

2,315 mg Subst.	gaben 0,290 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(19°, 734 mm)
C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> + 2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Ber. N 14,03	Gef. N 13,93%

Tetra-((methyl-phenyl)-amino)-durol (XII).

0,9 g Tetrachlordurol werden in 12 g Methylanilin bei Zimmertemperatur gelöst und auf dem Wasserbad 2 Stunden erwärmt, wobei die Farbe nach dunkelblau umschlägt. Nach dem Erkalten werden 30 cm<sup>3</sup> Alkohol zugegeben, wodurch das Tetramin sich krystallin abscheidet. Nach dem Absaugen (Rohausbeute 0,6 g) wird aus Essigester-

Alkohol umkrystallisiert. Die reine Substanz schmilzt bei 195–196° und krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln.

3,602 mg Subst. gaben 10,876 mg CO <sub>2</sub> und 2,522 mg H <sub>2</sub> O			
4,048 mg Subst. gaben 0,370 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 737 mm)			
C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 82,26	H 7,64	N 10,11%
	Gef. ,, 82,39	„ 7,84	„ 10,25%

Diese Substanz wird so wenig wie VIII von Wasserstoff bei Anwesenheit von *Raney-Nickel* (in Essigester) verändert, zu erwarten auch hier nach *Birkofer*<sup>1)</sup> eine hydrierende Spaltung in Durol und Methylanilin zu erwarten wäre.

#### N, N'-Di-acetyl-dipyrrolino-benzol (-hydrat) (XV).

3 g Di-tosyl-dipyrrolinobenzol (IX) werden in 20 g konz. Schwefelsäure unter Verreiben gelöst. Dazu werden am Rückflusskühler (Calciumchlorid-Verschluss) während einer Stunde in 10 Portionen 15 g Acetylchlorid unter jeweiligem Umschütteln zugegeben. Darauf wird auf dem Wasserbad innert ca. 10 Minuten auf 50° erwärmt. Bei dieser Temperatur werden während einer weiteren halben Stunde 10 g Acetylchlorid in 10 Portionen unter Umschütteln zugegeben. Es tritt, besonders beim Zugeben von Acetylchlorid, heftige Salzsäureentwicklung ein. Zum Schluss wird noch eine halbe Stunde bei 50° gehalten und nach dem Erkalten die dunkel gewordene Lösung auf 70 g Eis gegossen. Der entstandene Niederschlag (ca. 1,8 g) wird abfiltriert; er besteht aus p-Toluolsulfochlorid. Das Filtrat wird mit konz. wässrigem Ammoniak alkalisch gemacht, wobei ein sehr feiner, fast gallertiger Niederschlag entsteht. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute 1,5 g.

Die Substanz lässt sich aus Alkohol oder viel Wasser umkrystallisieren. Bei 300° beginnt sie, sich unter Verkohlung zu zersetzen, ohne jedoch zu schmelzen. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren und Trocknen im Hochvakuum wurden keine auf das einfache Diacetyl-dipyrrolino-benzol stimmenden Analysenwerte erhalten. Vielmehr liegen diese zwischen denen eines Mono- und eines Di-hydrats.

3,616 mg Subst. gaben 8,131 mg CO <sub>2</sub> und 2,296 mg H <sub>2</sub> O			
2,651 mg Subst. gaben 0,250 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 740 mm)			
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + 1 H <sub>2</sub> O	Ber. C 64,15	H 6,94	N 10,72%
+ 2 H <sub>2</sub> O	Ber. ,, 60,01	„ 7,36	„ 9,99%
	Gef. ,, 61,36	„ 7,10	„ 10,77%

#### Dipyrrolino-benzol-di-hydrochlorid (I).

300 mg Di-acetyl-dipyrrolino-benzol-hydrat (XV) werden in 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure unter gutem Verreiben suspendiert und im Einschlussrohr über Nacht auf 100°<sup>2)</sup> und anschliessend noch 4 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Bombe geöffnet und der Inhalt auf dem Wasserbad in einer Schale unter gelegentlichem Wasserzusatz zur Trockne eingedampft. Nun nimmt man in 1 bis 2 cm<sup>3</sup> Wasser auf, wobei meist etwas Ausgangsmaterial und kohleartige Zersetzungsprodukte ungelöst bleiben, gibt etwas Tierkohle zu, erwärmt kurz und filtriert. Das klare und farblose Filtrat wird auf dem Wasserbad nahezu zur Trockne eingedampft. Dabei scheidet sich das Dipyrrolino-benzol-di-hydrochlorid in Krystallen ab, die im Vakuumexsikkator vollends getrocknet werden.

Zur Reinigung wird das rohe Hydrochlorid aus 40-proz. wässrigem Alkohol, dem man einige Tropfen Salzsäure zusetzt, umkrystallisiert. Die reine Substanz beginnt sich bei 210° dunkelgrau bis schwarz zu färben, ohne jedoch zu schmelzen oder zu sublimieren.

3,724 mg Subst. gaben 6,950 mg CO <sub>2</sub> und 2,122 mg H <sub>2</sub> O			
2,868 mg Subst. gaben 0,308 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 738 mm)			
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> + 2 HCl	Ber. C 51,51	H 6,05	N 12,02%
	Gef. ,, 50,93	„ 6,38	„ 12,36%

<sup>1)</sup> B. 75, 429 (1942).

<sup>2)</sup> Das erste Erhitzen auf 100° soll bewirken, dass alles Ausgangsmaterial gelöst wird, bevor auf 130° erhitzt wird, da sonst eventuell ungelöstes Material verkohlt.

## Methylierung.

100 mg Dipyrrolino-benzol-di-hydrochlorid, 120 mg Natriumformiat, 80 mg wasserfreie Ameisensäure und 200 mg 25-proz. wässrige Formaldehydlösung werden in einem offenen Einschlussrohr auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Kohlendioxyd-Entwicklung mehr stattfindet. Dann schmilzt man das Rohr zu und erwärmt noch 10 Stunden im siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten wird die Bombe geöffnet, der Inhalt mit Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel abdestilliert, wobei 50 mg an rohem Di-methyl-dipyrrolino-benzol hinterbleiben. Man krystallisiert 2–3mal aus 20-proz. wässrigem Alkohol um und erhält so ein reines, farbloses Produkt vom Smp. 127–128°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Tetrachlordurol und Methylamin dargestellten Di-methyl-Derivat ergab keine Erniedrigung.

## N, N'-Di-nitroso-dipyrrolino-benzol (XVI).

50 mg Dipyrrolino-benzol-di-hydrochlorid werden in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 3,5 cm<sup>3</sup> 1-proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt. Nach ca. 5 Minuten beginnt sich die Lösung zu trüben. Man lässt einige Stunden stehen, saugt den feinkrystallinen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Rohausbeute: ca. 40 mg. Das Rohprodukt wird aus viel Wasser, oder besser aus Dioxan unter Zusatz von Wasser, umkrystallisiert, wodurch es in feinen, farblosen Nadeln erhalten wird. Bei 260° beginnt die Substanz, unter teilweiser Zersetzung zu sublimieren.

4,047 mg Subst. gaben	9,391 mg CO <sub>2</sub>	und	1,967 mg H <sub>2</sub> O
1,300 mg Subst. gaben	0,294 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(19,5°, 742 mm)	
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 55,04	H 4,62	N 25,68%
	Gef. „ 55,15	„ 4,74	„ 25,77%

## N, N'-Dicyan-dipyrrolino-benzol (XIII).

1 g Dibenzyldipyrrolino-benzol (VIII) wird in 60 cm<sup>3</sup> Dioxan bei Zimmertemperatur gelöst und dazu die Lösung von 0,63 g Bromcyan in 3 cm<sup>3</sup> Dioxan gegeben. Nach einigen Minuten beginnt die Mischung sich zu trüben. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit Dioxan gewaschen. Man erhält 0,6 g (= 97% der Theorie) an rohem Dicyan-dipyrrolino-benzol, das man aus Dioxan umkrystallisiert. In allen übrigen Lösungsmitteln ist das Produkt unlöslich. Oberhalb 300° beginnt die Substanz zu verkohlen, ohne zu schmelzen.

3,715 mg Subst. gaben	9,290 mg CO <sub>2</sub>	und	1,549 mg H <sub>2</sub> O
1,357 mg Subst. gaben	0,314 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(18°, 739 mm)	
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 68,54	H 4,79	N 26,67%
	Gef. „ 68,24	„ 4,66	„ 26,39%

Verseifung. 400 mg Dicyan-dipyrrolino-benzol (XIII) werden in 20 cm<sup>3</sup> 25-proz. Schwefelsäure unter gutem Verreiben suspendiert; zur besseren Benetzung wird 0,5 cm<sup>3</sup> Alkohol zugegeben. Nach zweistündigem Kochen wird abgekühlt, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und mit konz. wässrigem Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 400 mg einer farblosen, feinkrystallinen Substanz, die sich jedoch wegen ihrer Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren lässt.

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum (0,1 mm) sublimiert. Da sie sich schon bei 250° zu zersetzen beginnt, war die Sublimation ziemlich verlustreich. Die Analysenwerte lagen hier, ähnlich wie beim Di-acetyl-derivat (XV), zwischen denen eines Mono- und eines Di-hydrats des erwarteten Dipyrrolino-benzol-di-formamids (XIV).

3,161 mg Subst. gaben	6,007 mg CO <sub>2</sub>	und	1,737 mg H <sub>2</sub> O
1,798 mg Subst. gaben	0,333 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(21,5°, 736 mm)	
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> + 1 H <sub>2</sub> O	Ber. C 54,55	H 6,11	N 21,21%
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Ber. „ 51,08	„ 6,43	„ 19,86%
	Gef. „ 51,86	„ 6,15	„ 20,79%

Weitere Verseifung. 400 mg Dipyrrolino-benzol-di-formamid(-hydrat) werden in 15 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure suspendiert und im Einschussrohr während 6 Stunden auf 170° erhitzt. Die Aufarbeitung ist dieselbe, wie bei der Verseifung des Diacetyl-dipyrrolino-benzols (XV). Die Ausbeute an Dipyrrolino-benzol-di-hydrochlorid (I) beträgt ca. 70% der Theorie, wobei jedoch unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden kann.

Methylierung. 100 mg des so erhaltenen Hydrochlorids, 120 mg Natriumformiat, 80 mg wasserfreie Ameisensäure und 200 mg 25-proz. wässrige Formaldehydlösung werden, wie oben beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Dabei erhält man wiederum Dimethyl-di-pyrrolino-benzol (II) vom Smp. 127--128°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Tetrachlordurol und Methylamin erhaltenen Di-methyl-Derivat ergab keine Erniedrigung.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts ausgeführt.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

## 252. Zur Kenntnis der Triterpene.

(119. Mitteilung<sup>1)</sup>)

### Nachweis einer Isopropyliden-Gruppe im Euphol

von O. Jeger und Hs. K. Krüsi.

(22. X. 47.)

Euphol, eine von *Newbold* und *Spring*<sup>2)</sup> aus dem Euphorbon<sup>3)</sup> isolierte zweifach ungesättigte Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O ist isomer mit dem tetracyclischen Alkohol Kryptosterin, welcher vor mehreren Jahren in das Arbeitsprogramm unseres Laboratoriums aufgenommen wurde<sup>4)</sup>. Die beiden Verbindungen besitzen ausser einer bisher nicht hydrierbaren, eine leicht hydrierbare Doppelbindung, die im Kryptosterin als Isopropyliden-Gruppe vorliegt. Da bei der katalytischen Hydrierung der reaktionsfähigen Doppelbindung in den beiden Reihen quantitativ gleichsinnige Verschiebungen der optischen Drehungen beobachtet wurden<sup>2)4)</sup>, war es naheliegend zu prüfen, ob nicht auch im Euphol eine Isopropyliden-Gruppe, oder doch eine extracyclische Doppelbindung vorliege.

Zu diesem Zweck haben wir das Euphol-benzoat mit Osmiumtetroxyd umgesetzt und das so nach der Verseifung des Benzoylestere gewonnene Triol C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> mit Blei(IV)-acetat gespalten. Als leicht flüchtiges Produkt dieser Oxydation wurde in 75-proz. Ausbeute Aceton als 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazon nachgewiesen.

<sup>1)</sup> 118. Mitt. Helv. **30**, 1869 (1947).

<sup>2)</sup> Soc. **1944**, 249.

<sup>3)</sup> K. H. Bauer und P. Schenkel, Arch. Pharm. **266**, 633 (1928).

<sup>4)</sup> Vgl. L. Ruzicka, R. Denss und O. Jeger, Helv. **28**, 759 (1945).