

Redoxpotential-Messungen¹⁷⁾ anhand der vorgetragenen Ergebnisse als wenig aussichtsvoll zu bezeichnen sind. Man kann sich vorstellen, dass amperometrische Methoden zum selben Zweck geeigneter wären.

4. Experimentelles. – Die Redoxpotential-Registrierung wurde mittels eines Radiometer Titrators TT1 und eines an ihn gekoppelten VARICORD-43-Schreibers durchgeführt.

Die Polarogramme wurden auf dem Radiometer-Polariter PO4 aufgenommen.

Die ESR-Spektren wurden mit einem VARIAN V 4500 A EPR-Spektrometer mit 100 kHz Feldmodulation aufgenommen. Die Berechnung der Linienbreite, des g -Wertes sowie der ^{33}S -Aufspaltung erfolgte durch Vergleichsmessungen mit Lösungen von Peroxylamin-disulfonat, welche in einer Kapillare an der Absorptionszelle aussen befestigt wurden. Dabei fiel die Linie des Dithionits praktisch mit der mittleren Linie des Peroxylamin-disulfonats zusammen. Der Berechnung wurde ein g -Wert von 2,0054 und eine N-Aufspaltung von 13,0 Oersted zugrunde gelegt.

Alle Messungen sind bei 20° oder $50^\circ \pm 0,1^\circ$ durchgeführt.

Das verwendete technische Natriumdithionit hat sich gegenüber dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ für analytische Zwecke MERCK polarographisch als 93-proz. erwiesen.

Die verwendeten Lösungen waren 10^{-2}M in bezug auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und 10^{-1} bzw. $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ in bezug auf NaOH bei potentiometrischen und polarographischen Messungen. Für die ESR-Spektren wurden Lösungen verwendet, die 10^{-2}M Lösungen an Dithionit und 10^{-1}M an NaOH waren.

Wir danken Herrn Prof. HUBER vom physikalischen Institut der Universität Basel für die Möglichkeit der Aufnahme der ESR-Spektren sowie Herrn Dr. LOELIGER für deren Messung und die Berechnungen.

SUMMARY

Polarographic, potentiometric and ESR investigations of alkaline solutions of sodium dithionite show that the $\text{SO}_2^{\cdot-}$ radical ion is responsible for the low redox potential of these solutions. The cathodic wave in the polarograms is due to the reduction of this radical to the sulfoxylate ion while the small anodic wave is that of the oxidation of the $\text{SO}_2^{\cdot-}$ radical to sulfite ion. Time-potential curves of these solutions during airoxidation are explained in terms of the equilibrium between the dithionite ion and the above radical ion.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel,
Zentrale für Applikationstechnik

¹⁷⁾ D. E. MARNON, Amer. Dyestuff Reporter 41, 292 (1952); J. RATH, Melliand Textilber. 33, 862 (1952); S. HAFENRICHTER, Textil-Rundschau 71, 255 (1956); usw.

19. Über die Synthese einer Modellverbindung mit dem Chromophor der Toxiferine¹⁾

1. Mitteilung über Indole, Indolenine und Indoline

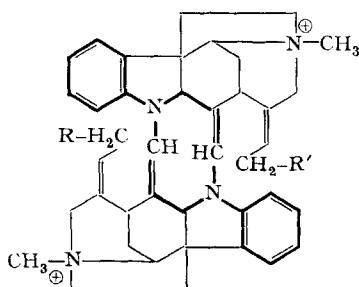
von Karl Bernauer

(1. XII. 62)

Die Calebassen-Alkaloide C-Dihydrotoxiferin (I), C-Alkaloid-H (Ia) und C-Toxiferin-I (Ib) zeichnen sich dadurch aus, dass sie leicht teils lichtkatalysierte, teils säure- oder säure-basekatalysierte Oxydationsreaktionen eingehen, in deren Verlauf ihr achtegliedriger zentraler Ring entweder durch eine C–C-Bindung oder durch ein

¹⁾ Vom Verfasser auszugsweise an der Sommertagung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft am 23. 9. 61 in Biel vorgetragen.

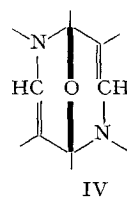
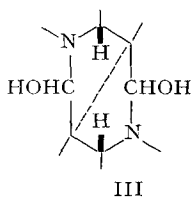
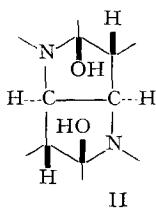
Äthersauerstoffatom überbrückt wird²⁾. Dabei entstehen Alkaloide vom Calebassin-³⁾, C-Alkaloid-D⁴⁾ resp. C-Curarin-Typus⁵⁾ (Partialformeln II, III resp. IV). Bei der durch Chlorophyll sensibilisierten Photooxydation von C-Dihydrotoxiferin wird ein Alkaloid unbekannter Konstitution, das sog. Lumidihydrotoxiferin, gebildet, welches bisher in pflanzlichem Material noch nicht entdeckt worden ist⁶⁾.



I; R = R' = H

Ia; R = H, R' = OH

Ib; R = R' = OH



Da in den aufgeklärten Fällen, wie aus den Formeln I bis IV ersichtlich, nur das charakteristische Strukturelement der Toxiferine, das 1,5-Diaryl-1,5-diaza-cycloocta-3,7-dien-System (in Formel I fett gedruckt) betroffen wird, stellt sich die Frage, ob die bemerkenswerten Reaktionen auch von einfachen Modellverbindungen, die das genannte System enthalten, gegeben werden. Es ist nämlich von vornherein nicht auszuschliessen, dass die spezifische Umgebung des zentralen Ringes bei den Alkaloiden die Oxydationsreaktionen beeinflusst oder zum Teil erst ermöglicht. – Von Interesse ist schliesslich die Frage, ob sich an dem erwähnten Diaza-cyclooctadien-System auch andere Arten transannularer Reaktionen als die bei den Alkaloiden bisher aufgefundenen erzielen lassen.

Diese Fragestellungen gaben den Anlass, die Synthese einfacherer Abkömmlinge des 1,5-Diaryl-1,5-diaza-cyclooctadiens und das Studium ihrer Reaktionen in Angriff zu nehmen. In der vorliegenden und in folgenden Publikationen wird über diese und damit in Zusammenhang stehende Arbeiten berichtet.

²⁾ Übersicht: K. BERNAUER, *Planta medica* **9**, 340 (1961).

³⁾ M. HESSE, H. HILTEBRAND, CH. WEISSMANN, W. v. PHILIPSBORN, K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **44**, 2211 (1961).

⁴⁾ A. R. BATTERSBY, D. A. YEOWELL, L. M. JACKMAN, H.-D. SCHROEDER, M. HESSE, H. HILTEBRAND, W. v. PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, *Proc. chem. Soc.* **1961**, 413.

⁵⁾ J. NAGYVÁRY, W. ARNOLD, W. v. PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, *Tetrahedron* **17**, 138 (1961).

⁶⁾ F. BERLAGE, K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **41**, 683 (1958).

Als erstes Ziel wurde die Synthese der Verbindung XIV gewählt, weil hierfür das leicht zugängliche 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin (V) als Ausgangsmaterial zur Verfügung stand.

Ausgehend von V hat FRITZ mit Hilfe der VILSMEIER-Reaktion 1-Formyl-4a-methyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazol (VIIIa) synthetisiert⁷⁾. Die darnach naheliegende Synthese für Verbindung XIV, nämlich die Zinkstaubreduktion von VIIIa zur entsprechenden 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-Verbindung XIII und deren Selbstkondensation führte nicht zum Ziel, obwohl man auf analoge Weise C-Fluorocurarin in C-Dihydrotoxiferin umwandeln kann⁸⁾. Bei Anwendung von Mineralsäure in der Reduktionsstufe wird rasch Ameisensäure abgespalten⁹⁾ und es entsteht Verbindung V; mit Zinkstaub-Eisessig resultiert ein komplexes Gemisch, das weder den Aldehyd XIII noch die Verbindung XIV enthält.

Die Synthese von XIV gelang aber über das der Verbindung VIIIa entsprechende N-Benzylderivat VIII. Dieses Zwischenprodukt wurde auf folgendem Weg erhalten: 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin (V) liefert mit Benzylchlorid und Kaliumcarbonat in Acetophenon 4a-Methyl-9-benzyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazol (VI) (Ausbeute 50%).

Eine frisch bereitete Lösung von VI in Äthanol gibt das erwartete UV.-Spektrum eines α -Methylenindolins ($\lambda_{\max} = 275 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,05$); bei längerem Stehen der Lösung wird offensichtlich Äthanol an die 1,9a-Doppelbindung addiert (Bildung von VII), denn das α -Methylenindolinspektrum geht allmählich in ein Indolinspektrum über (neue Maxima bei 250 und $285 \text{ m}\mu$ ¹⁰⁾). Die Additionsfreudigkeit der 1,9a-Doppelbindung geht auch aus dem folgenden Befund hervor: In CCl_4 liefert VI das IR.-Spektrum eines α -Methylenindolins (starke Bande der $\nu(>\text{N}=\text{C}<)$ -Schwingung bei $5,94 \mu$), in KBr hingegen ein fast reines Indolinspektrum («Indolin-Bande» bei $6,23 \mu$, OH-Bande bei $2,92 \mu$), d. h. beim Herstellen der Pastille wird Wasser an die 1,9a-Doppelbindung angelagert.

VI führt man durch VILSMEIER-Reaktion mit Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid in 1-Formyl-4a-methyl-9-benzyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazol (VIII) über (Ausbeute 67%), dessen Konstitution durch die spektroskopischen Daten bestätigt wird (UV.-Maxima der äthanolischen Lösung bei $238 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,97$), $301 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,59$) und $353 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,41$); starke IR.-Banden in KBr bei $6,18$ und $6,37 \mu$).

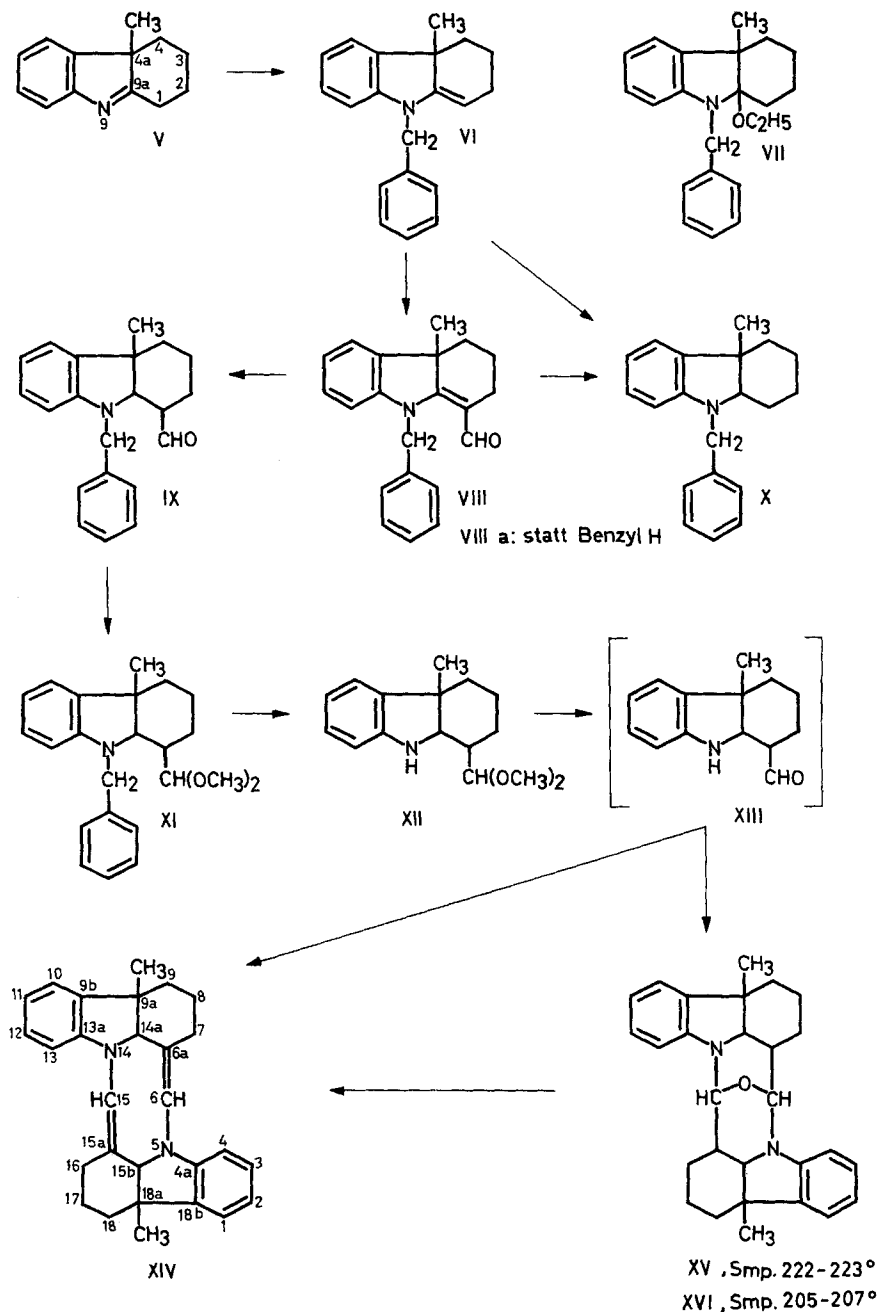
Die selektive Reduktion der Benzylverbindung VIII an der 1,9a-Doppelbindung gelingt mit Zinkstaub in Eisessig bei 70° . Das Reduktionsprodukt 1-Formyl-4a-methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (IX), das in einer Ausbeute von 45% entsteht, gibt eine rote Cer(IV)-sulfat-Reaktion. UV.- und IR.-Spektrum entsprechen der Indolin-Aldehyd-Struktur (UV.-Maxima in Äthanol bei $251 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,02$) und $295 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,56$); IR.-Aldehydbande bei $5,83 \mu$, «Indolin-Bande» bei $6,25 \mu$ in KBr). – Als zweites Produkt entsteht unter diesen Versuchsbedingungen 4a-Methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (X), identisch mit einem durch katalytische Hydrierung von VI erhaltenen Präparat. Da sich VIII

⁷⁾ H. FRITZ, Chem. Ber. 92, 1809 (1959).

⁸⁾ W. v. PHILIPSBORN, K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 42, 461 (1959).

⁹⁾ K. BERNAUER, W. ARNOLD, CH. WEISSMANN, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 43, 717 (1960).

¹⁰⁾ Vgl. F. BERLAGE & P. KARRER, Helv. 40, 736 (1957).



auch beim Erhitzen mit Eisessig allein in X umwandeln lässt und ferner VI von 1 Mol. Ameisensäure + 1 Mol. Acetanhydrid in Eisessig bei 70° in guter Ausbeute zu X reduziert wird, ist es wahrscheinlich, dass die Bildung von X bei der Zinkstaub-

reduktion auf einer Acetolyse von VIII unter Abspaltung der Formylgruppe zu VI und dessen anschliessender Reduktion beruht¹¹⁾.

IX führt man mit methanolischer Perchlorsäure in das Dimethylacetal XI über, das wie IX eine rote Cer(IV)-sulfat-Reaktion gibt. XI wird nicht isoliert, sondern direkt in der sauren Acetalisierungslösung durch katalytische Hydrierung mit Palladium/Kohle-Katalysator entbenzyliert. Das Dimethylacetal XII gibt als am N-Atom unsubstituiertes Indolin eine orange Cer(IV)-sulfat-Reaktion und kann durch Chromatographie an Aluminiumoxid gereinigt werden, ist aber bisher nicht kristallisiert. Man verzichtet daher bei präparativen Ansätzen zweckmässig auf seine Isolierung und verseift statt dessen direkt. Die Reindarstellung des Aldehyds XIII ist nicht gelungen. Erwärmt man die rohe Verbindung in einer 2-proz. Lösung von Pivalinsäure¹²⁾ in abs. Dioxan auf 100°, so erhält man ein Substanzgemisch, aus welchem durch Chromatographie an Aluminiumoxid die drei Verbindungen XIV, XV und XVI in reiner Form isoliert werden können (Ausbeute 15, 14 resp. 5%, bezogen auf eingesetztes IX). – Nach einem abgekürzten Verfahren, bei welchem die Verseifung von XII und die Selbstkondensation von XIII in einer Stufe vereinigt sind und bei welchem das bei der Kondensation anfallende rohe Substanzgemisch mit 0,1N methanolischer Salzsäure behandelt wird (s. u.), erhält man XIV in einer Ausbeute von 30%.

Die Verbindung XIV, Smp. 162–165°, stellt das gewünschte Modell mit dem Chromophor der Toxiferine dar. Ihre Konstitution folgt aus dem Syntheseweg, der Analyse und dem Vergleich der Farbreaktion und der spektroskopischen Daten mit denjenigen des C-Dihydrotoxiferins (Tabelle). Besonders aufschlussreich ist das NMR.-Spektrum¹³⁾. Im Aromatenbereich werden wie bei den Toxiferinen¹⁴⁾ 10 Protonen gefunden (8 aromatische Protonen und 2 Vinylprotonen an C-6 und C-15). Die beiden Protonen an C-14a und C-15b liefern ein Singlett bei 5,11 ppm (2 H). Das entsprechende Signal des bisnor-Toxiferins liegt bei 5,21 ppm. Die vier allylischen Protonen an C-7 und C-16 geben ein breites Signal bei ca. 2,2 ppm (4 H). Für die sechs Protonen der beiden Methylgruppen findet man ein scharfes Singlett bei 1,32 ppm. (Die Region von 1,0 bis 1,8 ppm entspricht 14 H.)

Vergleich von XIV und Dihydrotoxiferin

	Cer(IV)-Reaktion auf Papier	UV.- Maximum (Methanol) m μ log ϵ	IR.-Spektrum in KBr (Ausschnitt) Banden bei ... μ
Modellverbindung XIV	violett $\rightarrow$ farblos	286 4,52	6,09 6,25 6,75 6,87 6,95 7,23 7,40
C-Dihydrotoxiferin (I)	rotviolett $\rightarrow$ farblos	290 4,68	6,05 6,25 6,72 6,85 6,92 7,25 7,38

¹¹⁾ Diese Acetolyse entspricht der Hydrolyse vinyloger Formamide vom Typ des C-Fluorocurarins; vgl. ⁸⁾.

¹²⁾ Vgl. A. R. BATTERSBY & F. HODSON, J. chem. Soc. 1960, 736.

¹³⁾ 60 MHz, in CDCl₃, interner Standard Tetramethylsilan (0 ppm), Integration bezogen auf die aromatischen Protonen, im Falle der Verbindung XIV auf das Signal bei 5,11 ppm (2 H).

¹⁴⁾ Vgl. W. ARNOLD, M. HESSE, H. HILTEBRAND, A. MELERA, W. v. PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 44, 620 (1961).

Die NMR.-Daten bestätigen zunächst die Struktur der Verbindung XIV. Da die Protonen, die an analogen C-Atomen der beiden «Molekelhälften» von XIV haften, jeweils nur *ein* Signal geben, kann ferner der Schluss gezogen werden, dass Verbindung XIV entweder eines der Racemate XIVa resp. XIVb¹⁵⁾ oder eine der Mesoverbindungen XIVc resp. XIVd darstellt. Die beiden letzterwähnten Möglichkeiten können aber ausgeschlossen werden: Verbindung XIV entsteht nämlich ausser aus dem Aldehyd XIII auch aus dem «dimeren» Äther XVI, von welchem weiter unten gezeigt wird, dass er aus zwei «Hälften» identischer Konfiguration zusammengesetzt ist; und zwar erfolgt die Umwandlung XVI $\rightarrow$ XIV unter Bedingungen, unter welchen eine Spaltung von XVI in den Aldehyd XIII und anschliessende Rekondensation zu XIV ausgeschlossen ist.

Die Konstitution der Verbindung XV, Smp. 222–223°, folgt ausser aus dem Syntheseweg auch aus der Analyse und den spektroskopischen Daten. UV.- und IR.-Spektren zeigen, dass ein Indolin vorliegt (UV.-Maxima der äthanolischen Lösung bei 251 m μ ($\log \epsilon = 4,23$) und 295 m μ ($\log \epsilon = 3,57$); «Indolin-Bande» im IR.-Spektrum in KBr bei 6,26 μ , keine OH- oder NH-Bande). XV kann unter gleichen Bedingungen wie Verbindung XVI (s. u.) in XIV umgewandelt werden, woraus folgt, dass alle Asymmetriezentren in den beiden «Molekelhälften» von XV, die bei dem Übergang XV $\rightarrow$ XIV nicht aufgehoben werden, identische Konfiguration haben müssen. Das NMR.-Spektrum¹³⁾ von XV bestätigt die angegebene Struktur, zeigt aber zugleich, dass die beiden «Molekelhälften» in XV nicht äquivalent sind: Es werden nämlich zwei Methylsignale (1,21 und 1,37 ppm) und für die Protonen an C-14a und C-15b zwei Dublette (zentriert bei 4,32 resp. 3,84 ppm, je 1 H) mit den Kopplungskonstanten 5 Hz und 12 Hz gefunden¹⁶⁾. Die beiden Protonen an C-6 und C-15 liefern ein deutlich aufgespaltenes Signal bei 5,17 ppm (2 H). – Der signifikante Unterschied der Kopplungskonstanten für die Protonen an C-14a und C-15b lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass die H-Atome an C-6a und C-14a zueinander *trans*-ständig, die an C-15a und C-15b zueinander *cis*-ständig sind. – Berücksichtigt man alle angeführten, für den räumlichen Bau von XV relevanten Fakten, so lassen sich mit DREIDING-Modellen nur die beiden durch die Formeln XVa und XVb repräsentierten Molekelmodelle aufbauen. Vergleicht man die anhand der Modelle abgeschätzten Torsionswinkel und die entsprechenden Kopplungskonstanten¹⁷⁾, so scheint die Formel XVa mit den Messwerten etwas besser in Einklang zu stehen als Formel XVb¹⁸⁾.

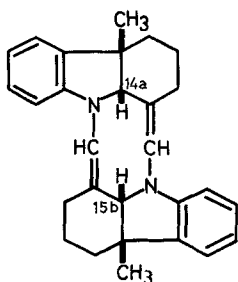
Verbindung XVI, Smp. 205–207°, ist mit XV stereoisomer. («Indolin-Bande» im IR.-Spektrum in KBr bei 6,24 μ , keine OH- oder NH-Bande; UV.-Maxima der äthanolischen Lösung bei 256 m μ ($\log \epsilon = 4,40$) und 303 m μ ($\log \epsilon = 3,79$). Das NMR.-Spektrum¹³⁾ zeigt für analoge Protonen der beiden «Molekelhälften» jeweils nur *ein* Signal: Die Methylgruppen geben ein scharfes Singlett bei 1,28 ppm, die

¹⁵⁾ Im Formelschema ist im Falle von Racematen jeweils nur ein Antipode wiedergegeben.

¹⁶⁾ Dass es sich um zwei Dublette verursacht durch Kopplung mit den Protonen an C-6a resp. C-15a handelt, bestätigte Herr Dr. D. W. TURNER (Imperial College of Science and Technology, London) mit Hilfe der Doppelresonanzmethode. Herrn Dr. TURNER sei auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen gedankt.

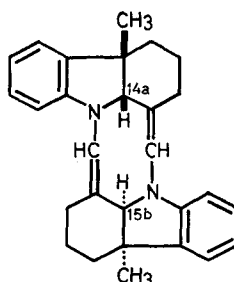
¹⁷⁾ H. CONROY, *Advances in Organic Chemistry*, Vol. II (1960), S. 311.

¹⁸⁾ Eine definitive Klärung der Frage, ob die Ringe B und C in den Verbindungen XIV, XV und XVI *cis*- oder *trans*-verknüpft sind, bleibt einer späteren Mitteilung vorbehalten.



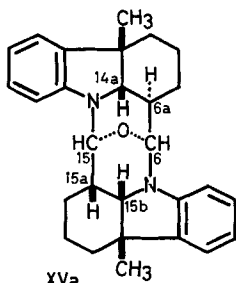
XIVa

XIVb : H-Atome an C-15b und C-14a
trans-ständig zu den Methyl-
gruppen

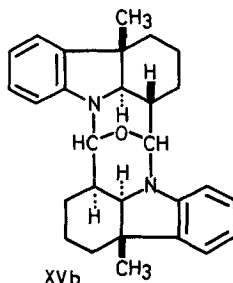


XIVc

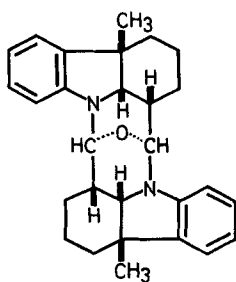
XIVd : H-Atome an C-15b und C-14a
trans-ständig zur Methylgruppe
der gleichen Molekelhälfte



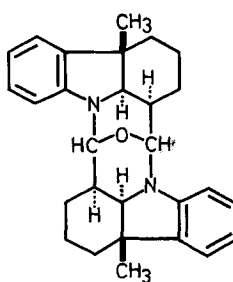
XVa



XVb



XVIa

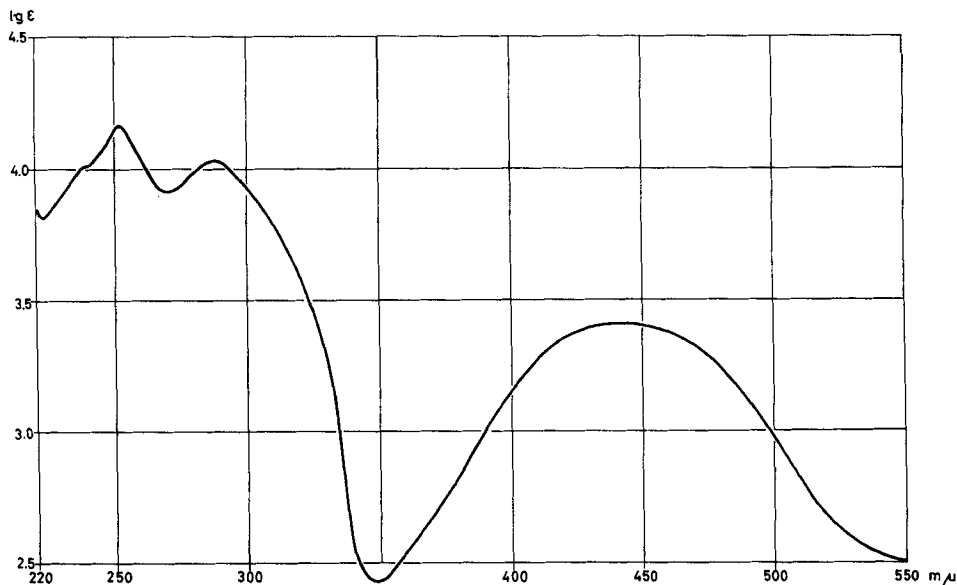


XVIb

beiden Protonen an C-14a und C-15b, welche mit den Protonen an C-6a resp. C-15a koppeln, ein bei 3,96 ppm zentriertes Dublett ($J = 4$ Hz; 2 H), die beiden Protonen an C-6 und C-15 ein scharfes Singlett bei 5,09 ppm (2 H); diese koppeln also praktisch nicht mit den Protonen an C-6a und 15a. Da der zentrale Ring in XVI durch das Sauerstoffatom notwendig *cis* überbrückt ist, folgt aus den NMR.-Befunden eindeutig, dass Verbindung XVI aus zwei «Molekelhälften» identischer Konfiguration zusammengesetzt ist. Die Kopplungskonstante von 4 Hz erlaubt den Schluss, dass die Protonen an C-14a und C-6a sowie an C-15b und C-15a *cis*-ständig sind, denn *trans*-Anordnung dieser Atome ist, wie Modellbetrachtungen ergeben, gleichbedeutend mit einem Torsionswinkel von ca. 180° , also einem J von etwa 10 Hz.

Der bei Verbindung XV gefundene J -Wert von 12 Hz für das Dublett des Protons an C-14a bestätigt diese Auffassung. – Von den vier denkbaren Raumstrukturen mit *cis*-Anordnung der erwähnten Atome sind zwei, XVIa und XVIb, mit DREIDING-Modellen aufbaubar. Beide stehen gleich gut mit den NMR.-Daten in Einklang¹⁸⁾.

Den Anstoss zu der Prüfung der Frage, ob sich die Äther XV und XVI durch säurekatalysierte Dehydratisierung in die Modellverbindung XIV überführen lassen, gab die Beobachtung, dass alle drei Verbindungen in methanolischer Salzsäure die gleiche orangerote Halochromiefärbung liefern. Tatsächlich zeigen XIV, XV und XVI in ca. 0,1N abs. methanolischer Salzsäure völlig identische Elektronenspektren (Figur), was dafür spricht, dass sie mit Säure in ein und dieselbe Verbindung übergehen. Arbeitet man 3-proz. Lösungen der drei Verbindungen in 0,1N methanolischer Salzsäure nach kurzem Erwärmen auf 50° durch Neutralisation mit wasserfreiem Triäthylamin und anschliessende Chromatographie an Aluminiumoxid auf, so kann man in jedem Fall Verbindung XIV in einer Reinausbeute von ca. 60% isolieren.



UV.-Spektrum der Verbindung XIV (MG. 394,54)
in 0,1N abs. methanolischer Salzsäure ($c = 3,60 \cdot 10^{-5} M$)

Die letzterwähnten Befunde weisen schon darauf hin, dass das Halochromiespektrum von einem Säureaddukt von XIV (und nicht etwa von Zersetzungsprodukten) herrührt. Diese Annahme wird durch die folgenden Beobachtungen erhärtet:

1. Für Lösungen von Verbindung XIV in 0,1N methanolischer Salzsäure ist das BEER'sche Gesetz in dem (messbaren) Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-5} M$ bis $4 \cdot 10^{-4} M$ genau erfüllt.

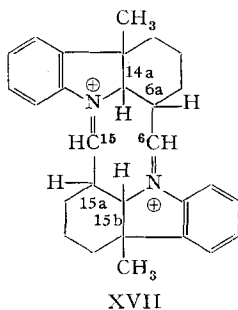
2. Das Halochromiespektrum ist über einen weiten Bereich der Säurekonzentration (von 0,01N bis 1N) dasselbe.

3. Das Säurespektrum ist zeitlich recht konstant. Nach 6 Std. bei 25° wird eine nur geringfügige Abnahme der Extinktion beim langwelligen Maximum (445 m μ) beobachtet¹⁹⁾.

4. Die Halochromie wird auch beobachtet, wenn man die saure Lösung unter völligem Ausschluss von Sauerstoff herstellt.

5. Die Halochromie wird auch mit anderen Säuren und in anderen Lösungsmitteln gegeben, so z. B. mit Trifluoressigsäure in Chloroform.

Bei der Titration mit Perchlorsäure in Eisessig verhält sich Verbindung XIV wie eine *einsäurige* Base. In konz. Schwefelsäure, in welcher sie sich *farblos* löst, liegt sie in *zweifach* protonisierter Form vor, wie das NMR.-Spektrum²⁰⁾ beweist²¹⁾. Dem *zweifach* positiven Kation ist die Formel XVII zuzuschreiben: Die Protonen an C-6a und C-15a geben ein bei 265 Hz zentriertes Signal (2 H), diejenigen an C-14a und C-15b ein Signal bei 350 Hz (2 H). Das Signal der Protonen an C-6 und C-15 wird bei 512 Hz gefunden (2,4 H). Wie erwartet fehlt das Signal bei 265 Hz, wenn man statt in konz. H₂SO₄ in konz. D₂SO₄ misst.



Aus dem Titrationsergebnis und den an der Lösung von XIV in konz. Schwefelsäure erhobenen Befunden folgt, dass das Halochromiespektrum von einem Kation verursacht wird, welches durch Addition von *einem* Proton an Verbindung XIV zustande kommt. Die Frage nach der Struktur dieses Kations kann noch nicht sicher beantwortet werden. Das in der Figur gezeigte Elektronenspektrum dürfte aber mit einer «klassischen» Protonisierung an einem der N-Atome oder einem der Enamin-C-Atome 6a resp. 15a nicht zu erklären sein.

Für die Aufnahme und Diskussion der NMR.-Spektren dankt der Verfasser den Herren Dres. W. VON PHILIPSBORN und C. VON PLANTA. Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. (Leitung Dr. A. DIRSCHERL) ausgeführt, die UV.- und IR.-Spektren in der Physikalisch-chemischen Abteilung der Firma (Leitung Dr. M. KOFLER) aufgenommen. Herrn Prof. H. SCHMID, Zürich, schuldet der Verfasser für viele wichtige Anregungen und Hinweise Dank.

¹⁹⁾ Dieser Extinktionsrückgang ist wahrscheinlich auf einen Oxydationsprozess zurückzuführen. Denn unter strengem Luftausschluss ist die Halochromiefärbung tagelang konstant, wogegen an der Luft eine Farbänderung nach Grünbraun zu beobachten ist.

²⁰⁾ 60 MHz, externer Standard Tetramethylsilan in Tetrachlorkohlenstoff, Integration bezogen auf Signal bei 350 Hz.

²¹⁾ Vgl. das NMR.-Spektrum von Caracurin-II-dimethoffluorid in D₂SO₄ in ⁴⁾.

Experimenteller Teil²²⁾

1. *4a-Methyl-9-benzyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazol (VI)*: Man rührt die durch ein Ölbad von 150° geheizte Mischung von 60 g 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin (V), 38,5 g Benzylchlorid, 90 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat und 400 ml Acetophenon 6 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss. Anschliessend saugt man ab und wäscht mit Äther nach. Die Flüssigkeit wird 3mal mit je 200 ml 3N Schwefelsäure ausgeschüttelt. Man macht die vereinigten wässrigen Lösungen unter Kühlen mit Eis-Kochsalz mit 30-proz. Natronlauge alkalisch, wobei sich die Base teils ölig, teils kristallisiert ausscheidet. Man nimmt sie in Äther auf und schüttelt die wässrige Phase noch 2mal mit Äther aus. Die Ätherphasen werden zusammengekommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Man belässt über Nacht bei -10°, saugt dann ab und kristallisiert aus abs. Äther um: 31,5 g farblose Kristalle vom Smp. 81–85°. Die Verbindung ist nur bei Temperaturen unter -5° längere Zeit beständig. – Alle Mutterlaugen werden zusammengekommen und eingedampft. Den Rückstand chromatographiert man mit Äther an 1000 g Aluminiumoxid der Aktivität I, wobei man Fraktionen von 500 ml auffängt. Die beim Anreiben mit Äther kristallisierenden Fraktionen werden vereinigt und 2mal aus Äther umgelöst. Man erhält so noch 13,0 g des reinen 4a-Methyl-9-benzyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazols. Gesamtausbeute 44,5 g (50% d. Th.). Zur Analyse wird eine Substanzprobe im Kugelrohr bei ca. 0,01 Torr destilliert (UV.- und IR.-Daten im theor. Teil). Die Substanz gibt auf Papier eine rosa Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

$C_{20}H_{21}N$ (275,40) Ber. C 87,23 H 7,68 N 5,09% Gef. C 86,87 H 7,64 N 5,10%

2. *1-Formyl-4a-methyl-9-benzyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazol (VIII)*: Unter kräftigem Rühren und Eiskühlung tropft man zu 100 g abs. Dimethylformamid 45 ml Phosphoroxychlorid, wobei die Innentemperatur nicht über 10° steigen soll. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterem Rühren und Kühlen tropfenweise mit der Lösung von 27,5 g 4a-Methyl-9-benzyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazol in 90 g Dimethylformamid versetzt. Anschliessend erwärmt man 2 Std. auf 35° und lässt dann noch 70 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren gleichzeitig mit 400 ml 30-proz. Natronlauge auf 1 kg Eis getropft, wobei das pH nicht unter 7 fallen soll. Anschliessend rührt man noch 24 Std. bei Zimmertemperatur. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen i. V. 28,3 g Rohsubstanz. Man kristallisiert einmal aus Methanol-Wasser (3:1) und 2mal aus Methanol um: 20,2 g (66,7%) dunkelgelber, derber Kristalle vom Smp. 141–143°. Die Substanz gibt in methanolischer Lösung eine grüne $FeCl_3$ -Reaktion. Zur Analyse wird bei 60°/12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{21}H_{21}ON$ (303,41) Ber. C 83,13 H 6,98 N 4,62% Gef. C 83,06 H 6,72 N 4,70%

3. *1-Formyl-4a-methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (IX) und 4a-Methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (X) aus VIII*: Man rührt 120 g Zinkstaub und 200 ml Eisessig bei einer Innentemperatur von 70°. Nach 30 Min. beginnt man mit dem Eintropfen einer Lösung von 40 g der Verbindung VIII in 200 ml Eisessig. Nach 1 Std. ist das Eintropfen beendet; man rührt weitere 3 Std. bei 70°, saugt ab und wäscht zuerst mit Eisessig und dann mit Benzol nach, bis das Filtrat keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion mehr gibt. Das Filtrat wird i. V. eingedampft. Den Rückstand nimmt man in 200 ml Benzol auf. Die Lösung wäscht man mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser. Die Benzolphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (40,6 g) wird an 600 g Kieselgel (MERCK) mit Äther-Petroläther (1:9) chromatographiert. Es werden Fraktionen à 300 ml aufgefangen. Die Fraktionen 1–6 enthalten 13,4 g 4a-Methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (X). Eine Substanzprobe wird i. V. destilliert. Nach einem Vorlauf geht die Hauptmenge bei 145–146°/0,001 Torr über. IR.- und UV.-Spektrum sowie Cer(IV)-sulfat-Reaktion wie bei der unter 4. beschriebenen Substanz.

$C_{20}H_{23}N$ (277,39) Ber. C 86,59 H 8,36 N 5,05% Gef. C 86,59 H 8,21 N 4,84%

Die Fraktionen 10–17 enthalten 21,5 g der Verbindung IX. Nach Umkristallisieren aus abs. Äther erhält man 17,8 g (44,8%) Substanz vom Smp. 84–86°. Zur Analyse wird 3 Tage bei

²²⁾ Smp. mit dem Smp.-Mikroskop bestimmt. Apparat bis 20° unter dem Smp. vorgeheizt. Cer(IV)-sulfat-Reaktion nach H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 33, 512 (1950).

20°/12 Torr über P_2O_5 getrocknet. UV.-Maxima der äthanolischen Lösung bei 251 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,02$) und 295 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,46$). Das IR.-Spektrum in KBr zeigt die Aldehydbanden bei 3,60, 3,18 und 5,83 μ , die «Indolin-Bande» bei 6,25 μ . Auf Papier gibt die Substanz eine hellrote Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

$C_{21}H_{23}ON$ (305,42) Ber. C 82,58 H 7,59 N 4,59% Gef. C 82,32 H 7,30 N 4,64%

4. *4a-Methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (X) durch katalytische Hydrierung von VI*: 1,3 g 4a-Methyl-9-benzyl-2,3,4,4a-tetrahydro-carbazol werden in 50 ml abs. Äthanol mit 0,2 g Pd/Kohle-Katalysator hydriert. Innerhalb 20 Std. werden 220 ml²³⁾ Wasserstoff verbraucht. Die Lösung färbt sich rot. Man filtriert vom Katalysator ab, dampft i. V. ein und chromatographiert den Rückstand mit Methylenchlorid an 100 g Kieselgel (MERCK). Man erhält so 0,8 g einer fast farblosen sirupösen Substanz, die bei 100 bis 150° Luftbad im Hochvakuum (0,001 Torr) im Kugelrohr destilliert wird. Das IR.-Spektrum (Film) zeigt die «Indolin-Bande» bei 6,22 μ , das UV.-Spektrum in Petroläther Maxima bei 252 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,05$) und 295 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,47$) (Indolin). Die Substanz gibt auf Papier eine hellrote Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

$C_{20}H_{23}N$ Ber. C 86,59 H 8,36 N 5,05 %
(277,39) Gef. „ 86,64; 86,62 „ 8,40; 8,16 „ 5,21; 5,22%

5. *4a-Methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (X) aus VIII durch Kochen mit Eisessig*: 0,5 g der Verbindung VIII werden mit 15 ml Eisessig 200 Min. unter Rückfluss gekocht. Man dampft i. V. ein und chromatographiert den Rückstand mit Äther-Petroläther (1:9) an 100 g Kieselgel (MERCK). Es werden Fraktionen à 30 ml aufgefangen. Die Fraktionen 4–8 enthalten 0,4 g der Verbindung X. Die Identifizierung erfolgt durch IR.-Vergleich der im Kugelrohr destillierten Substanz mit der unter 4. beschriebenen Verbindung.

6. *4a-Methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (X) durch Reduktion von VI mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid in Eisessig*: 2,75 g der Verbindung VI werden mit 0,46 g Ameisensäure und 1,02 g Acetanhydrid in 15 ml Eisessig 3 Std. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss auf 70° erwärmt. Man dampft dann i. V. zur Trockne ein und filtriert den Rückstand in Methylenchloridlösung über eine Säule von 50 g Kieselgel (MERCK), wobei stark gefärbt Verunreinigungen auf der Säule bleiben. In 125 ml Eluat ist die gesamte mit Methylenchlorid eluierbare Substanz enthalten (2,0 g). Man destilliert diese im Kugelrohr bei 0,005 Torr und einer Luftbadtemperatur von ca. 140°. Das Destillat gibt ein IR.-Spektrum (Film), das völlig identisch mit dem der unter 4. beschriebenen Substanz ist.

7a. *9a,18a-Dimethyl-8,9,9a,14a,15b,17,18,18a-octahydro-17H,6H-dicarbazolo-[9,9a,1-ab:9',9a'-1'-ef] [1,5]-diazocin (XIV) und die beiden stereoisomeren 9a,18a-Dimethyl-6,6a,8,9,9a,14a,15,15a,15b,17,18,18a-dodecahydro-7H,16H-6,15-epoxy-dicarbazolo [9,9a,1-ab:9',9a',1'-ef] [1,5]-diazocine XV und XVI*: Die Mischung von 21,0 g 1-Formyl-4a-methyl-9-benzyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (IX), 10 g 70-proz. Perchlorsäure und 100 ml abs. Methanol wird unter Wasserstoff solange gerührt, bis klare Lösung eingetreten ist, und dann noch 20 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Im Anschluss wird mit 0,5 g Palladium-Kohle-Katalysator (5-proz., DEGUSSA) bis zur Volumen-Konstanz hydriert. Die Lösung gibt danach eine orange Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Man filtriert vom Katalysator ab, neutralisiert mit 50-proz. Kaliumcarbonatlösung und dampft i.V. ein. Der Rückstand wird mit Benzol extrahiert und die Benzollösung i.V. eingedampft. Der dabei erhaltene Rückstand (17,8 g) wird in wenig Methanol gelöst und in die unter Stickstoff siedende Mischung von 20 ml 3N Schwefelsäure und 500 ml Wasser eingetropft. Man destilliert innerhalb 90 Min. 500 ml Wasser ab, das man laufend durch im Stickstrom ausgekochtes Wasser ersetzt. Anschliessend wird abgekühlt, mit Sodalösung neutralisiert und erschöpfend mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der Benzollösung erhält man 15,2 g eines hellbraunen Öls, das mit einer Mischung von 100 ml Dioxan und 2 g Pivalinsäure 12½ Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wird. Die braune Lösung wird zur Entfernung der Pivalinsäure mehrfach mit gesättigter Natrium hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und dann i. V. eingedampft. Der Rückstand wird, soweit in Äther-Petroläther 5:95 löslich (es bleiben 2 g Ungelöstes zurück), an 400 g Aluminiumoxid (WOELM, neutral, Akt. III) chromatographiert:

²³⁾ Vermutlich wird ein Teil der Substanz perhydriert.

Fraktion	Lösungsmittel	ml	g Eluat
1	Äther-Petroläther 5:95	300	0,1
2	„	300	2,2
3	„	300	0,4
4	„	300	1,3
5	„	300	0,4
6	Äther-Petroläther 1:9	300	1,2
7	„	300	1,1
8	„	500	0,4
9	Äther-Petroläther 2:8	300	0,2
10	„	700	1,0
11	Äther-Petroläther 3:7	500	0,3
12	Äther	600	0,6
13	Äther	600	—

Die Fraktion 2 wird 2mal aus abs. Äther umgelöst und liefert 1,3 g reiner Verbindung XIV vom Smp. 162–165°. Die Mutterlauge wird mit Fraktion 3 zusammengekommen und erneut an 30 g Aluminiumoxid (wie oben) chromatographiert. Dabei erhält man noch 0,6 g reiner Substanz. Gesamtausbeute an XIV also 1,9 g (14,8%). Zur Analyse wird 4 Std. bei 70°/12 Torr über P₂O₅ getrocknet. UV.- und IR.-Daten im theor. Teil.

C₂₈H₃₀N₂ (394,54) Ber. C 85,23 H 7,66 N 7,10% Gef. C 85,02 H 7,76 N 6,77%

Fraktion 4 wird 2 mal aus abs. Äther umgelöst und liefert 0,7 g (5%) der Verbindung XVI vom Smp. 205–207°. Die Substanz gibt auf Papier eine blaviolette, nach Hellrot verblassende Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Zur Analyse wird 30 Std. bei 75°/12 Torr über P₂O₅ und Paraffin getrocknet. UV.- und IR.-Daten im theor. Teil.

C₂₈H₃₂ON₂ Ber. C 81,51 H 7,82 N 6,79 O 3,88%
(412,55) Gef. „ 81,36; 81,51 „ 7,82; 7,80 „ 6,87; 6,90 „ 4,25%

Fraktion 6 wird 1mal aus abs. Äther umgelöst und liefert dabei 1,2 g der Verbindung XV in völlig reinem Zustand, Smp. 222–223° (Apparat auf 190° vorgeheizt). Weitere 0,8 g dieser Substanz erhält man, indem man die Fraktionen 5 und 7 mit den Mutterlaugen der Fraktionen 4 und 6 zusammenfasst und 1mal aus Äther-Petroläther 5:95 und 1mal aus abs. Äther umlöst. Gesamtausbeute 2,0 g (14,3%). Die Substanz gibt auf Papier eine blaviolette, nach Hellrot verblassende Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Zur Analyse wird 70 Std. bei 75°/12 Torr über P₂O₅ und Paraffin getrocknet. UV.- und IR.-Spektren im theor. Teil.

C₂₈H₃₂ON₂ (412,55) Ber. C 81,51 H 7,82 N 6,79% Gef. C 81,55 H 7,71 N 6,85%

Gesamtausbeute an «dimeren» Reinsubstanzen 34%.

7b. *Verbindung XIV nach abgekürztem Verfahren*: Entsprechend den unter 7a gemachten Angaben werden 10 g der Verbindung IX acetalisiert und anschliessend hydriert. Die methanolische, perchlorsäurehaltige Hydrierlösung tropft man langsam zu 500 ml Wasser, das im N₂-Strom siedet, wobei sich alsbald ein Öl ausscheidet. Nach Abdestillation des Methanols lässt man innerhalb 90 Min. 500 ml Wasser abdestillieren, das man laufend ersetzt; sodann macht man mit 2N Sodalösung alkalisch und verrührt mit 250 ml Benzol. Nach Trennung der Phasen wird die Wasserschicht noch 3mal mit je 50 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzollösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand erwärmt man 5 Min. mit 150 ml 0,1N methanolischer Salzsäure, wobei man eine klare Lösung erhält. Anschliessend wird mit wasserfreiem Triäthylamin neutralisiert und i.V. eingedampft. Der Rückstand wird erschöpfend mit Äther ausgelaut. Der Anteil des Ätherextraktes, der in Äther-Petroläther (5:95) löslich ist, wird mit diesem Gemisch an 200 g Aluminiumoxid (WOELM, neutral, Akt. III) chromatographiert. Es werden Fraktionen à 100 ml aufgefangen. Die Fraktionen 2 und 3 enthalten zusammen 2,15 g der Verbindung XIV. Umkristallisation aus abs. Äther liefert 1,7 g reiner Substanz vom Smp. 163–165°. Weitere 0,4 g Reinsubstanz werden gewonnen, indem man die Äthermutterlauge und die Fraktionen 4–7 zusammen erneut an 100 g Aluminiumoxid chromatographiert. Gesamtausbeute also 2,1 g (30%).

8. *Umwandlung von XV in XIV*: 124 mg der Verbindung XV werden mit 4 ml 0,1N abs. methanolischer Salzsäure im Wasserbad von 50° bis zur klaren Lösung erwärmt (ca. 3 Min.). Die

orangerote Lösung wird mit wasserfreiem Triäthylamin schwach alkalisch gemacht, wobei sie eine blassgelbe Farbe annimmt. Man dampft i.V. ein und extrahiert den Rückstand mehrfach mit abs. Äther. Der ätherlösl. Anteil wird an 30 g Aluminiumoxid (Akt. III, WOELM, neutral) mit Petroläther (Sdp. 40–45°), der 5 Vol.-% Äther enthält, chromatographiert. Es werden 9 Fraktionen à 10 ml aufgefangen. Die Fraktionen 2, 3 und 4 enthalten 71,2 mg (60%) reiner Verbindung XIV. Durch Kristallisation aus Äther-Petroläther erhält man 60 mg Substanz vom Smp. 163–165°, die durch Misch-Smp., IR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit der unter 7a beschriebenen Verbindung XIV identifiziert wird.

9. *Umwandlung von XVI in XIV*: 60 mg der Verbindung XVI werden nach der unter 8. angegebenen Vorschrift mit 0,13N abs. methanolischer Salzsäure umgesetzt. Man erhält 36 mg (63%) chromatographisch reiner Verbindung XIV. Nach Umkristallisation aus Äther-Petroläther 30 mg vom Smp. 162–165°. Identifizierung mit der unter 7a beschriebenen Verbindung XIV durch Misch-Smp., IR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm.

10. *Säurespektren der Verbindungen XIV, XV und XVI²⁴⁾*

a) Vergleich von Lösungen von XIV, XV und XVI in 0,14N methanolischer Salzsäure.

Verbindung	c [Mol/l]	log ϵ bei		
		252 m μ	288 m μ	445 m μ
XIV	$7,62 \cdot 10^{-5}$	4,17	4,02	3,42
XV	$7,20 \cdot 10^{-5}$	4,14	4,03	3,42
XVI	$7,26 \cdot 10^{-5}$	4,14	4,03	3,41

b) Erfüllung des BEER'schen Gesetzes für Lösungen von Verbindung XIV in 0,10N methanolischer Salzsäure.

c [Mol/l]	log ϵ bei		
	252 m μ	288 m μ	445 m μ
$1,90 \cdot 10^{-5}$	4,17	4,06	—
$3,80 \cdot 10^{-5}$	4,14	4,03	3,38
$7,60 \cdot 10^{-5}$	4,15	4,03	3,41
$1,52 \cdot 10^{-4}$	—	4,02	3,41
$3,80 \cdot 10^{-4}$	—	—	3,41

— ausserhalb des Messbereiches.

c) Spektren von Verbindung XIV in methanolischer Salzsäure in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration.

HCl-Konzentration	log ϵ bei		
	252 m μ	288 m μ	445 m μ
1N	—	—	3,43
0,1N	4,15	4,03	3,41
0,01N	4,11	4,02	3,29

11. *Nachweis der Halochromiefärbung von XIV mit methanolischer Salzsäure unter strengstem Sauerstoffausschluss*: In einer Hochvakuumapparatur (Fig. 2) befinden sich in dem gegen die übrige Apparatur durch ein Schlagventil S verschlossenen Schenkel 1 20 mg Verbindung XIV. Man evakuiert mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe bei H 1 bis auf Klebevakuum und schmilzt dann bei a ab. Im Schenkel 2 befinden sich 50 mg Verbindung XIV, 2 ml abs. Methanol und ein Magnetrührer, im Schenkel 3 100 mg Kochsalz. In den Schenkel 4 werden ca. 2 ml konz. Schwefelsäure eingefüllt, worauf man bei d abschmilzt. Nun wird Schenkel 2 mit Aceton-Kohlensäure gekühlt und die Pumpe bei H 2 angeschlossen. Nach 20 Min. Entgasen (Klebevakuum) wird bei b abgeschmolzen. Durch Neigen der Apparatur lässt man die Schwefelsäure aus Schenkel

²⁴⁾ Vgl. Figur 1.

4 in Schenkel 3 fliessen. Während der Salzsäureentwicklung wird die Suspension in Schenkel 2 magnetisch gerührt und mit Kältemischung gekühlt. In dem Masse, wie Salzsäure absorbiert wird, geht die Substanz XIV in Schenkel 2 mit orangeroter Farbe in Lösung. Zuletzt wird zu möglichst vollständiger Austreibung der Salzsäure der Schenkel 3 in einem Wasserbad von 90° erwärmt. Nun wird bei c abgeschmolzen, das Schlagventil S zertrümmert und Schenkel 1 gekühlt, während man bei 2 ohne Kühlungiterrührt. Die methanolische Salzsäure destilliert nun auf die Substanz XIV in Schenkel 1, die wiederum mit orangeroter Farbe in Lösung geht. – Würde die Reaktion, die zu der orangeroten Färbung führt, Sauerstoff benötigen, dann dürfte in Schenkel 1 keine Färbung mehr eintreten, da ja die letzten im Methanol und in der Schwefelsäure noch vorhanden gewesenenen Spuren von O₂ bei der Reaktion in Schenkel 2 verbraucht worden sein müssten. – Die Lösung in Schenkel 1 wird noch visuell mit einer an der Luft hergestellten Lösung von 20 mg Verbindung XIV in 2 ml 0,1N methanolischer Salzsäure verglichen. Ein Farbunterschied ist nicht wahrnehmbar. – Schliesslich bleibt die Apparatur zur Dichtigkeitskontrolle 10 Tage stehen. Nach dieser Zeit lässt sich das Methanol noch in wenigen Min. in den Schenkel 2 destillieren, indem man diesen mit Kältemischung kühlt, was nur bei gutem Vakuum möglich ist.

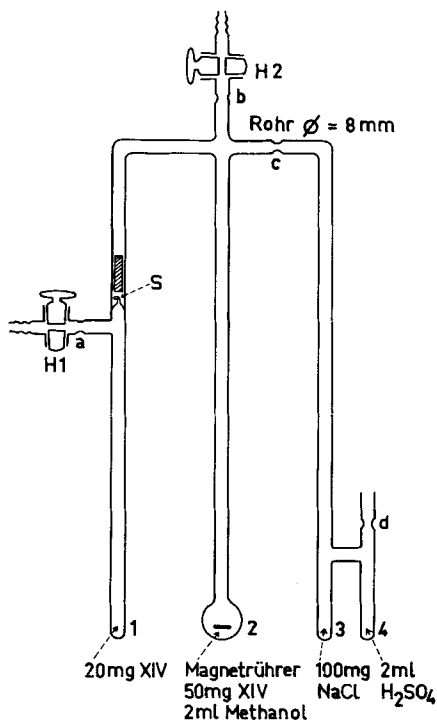


Fig. 2

SUMMARY

A dicarbazolo-diazocine derivative XIV with the chromophoric system of the toxiferines has been synthesized starting from 4a-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenine (V). For two stereoisomeric epoxides XV and XVI which can be isolated besides XIV structures have been established. NMR-data of XIV, XV and XVI confirm the constitutions given and allow to deduce some details of the steric structure of the three compounds.

Chemische Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., AG, Basel