

Das UV.-Absorptionsspektrum der Verbindung III zeigt in Feinsprit-Lösung ein Maximum bei 252 m μ ; log ϵ = 4,0.

$\Delta^{8,14; 22,23}$ -3 β -Acetoxy-7-keto-ergostadien (VI). 100 mg $\Delta^{22,23}$ -3 β -Acetoxy-7-keto-8 α ,14 α -oxido-ergosten (V) wurden in der gleichen Weise wie das isomere Oxido-keton IV mit Zink in Eisessig-Lösung behandelt. Das erhaltene Reaktionsprodukt schmolz nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser bei 154–155°. Zur Analyse wurde eine Probe noch dreimal umkristallisiert und anschliessend 36 Std. im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

$$[\alpha]_D^{19} = -75^{\circ} \text{ (c = 0,740 in Chloroform)}$$

3,540 mg Subst. gaben 10,167 mg CO₂ und 3,257 mg H₂O

C₃₀H₄₆O₃ Ber. C 79,24 H 10,20% Gef. C 79,38 H 10,30%

Das UV.-Absorptionsspektrum der Verbindung VI zeigt in Feinsprit-Lösung ein Maximum bei 262 m μ ; log ϵ = 3,96.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Behandlung von 7-Keto-8,9-oxido-Steroiden (vgl. Formel IV) mit Zink in Eisessig-Lösung führt zu $\Delta^{8,9}$ -7-Keto-Verbindungen vom Typus III, die bekanntlich geeignete Ausgangsmaterialien für die Partialsynthese von 11-Keto- bzw. 11 α -Oxy-Steroiden darstellen. Ganz analog verläuft diese Reduktion mit Zink in Eisessig bei den isomeren 7-Keto-8,14-oxido-Verbindungen, wobei $\Delta^{8,14}$ -ungesättigte 7-Ketone vom Typus VI gebildet werden.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

263. Die Isomerisierung und Dehydrierung von 5-Oxy-benz(cd)indolin

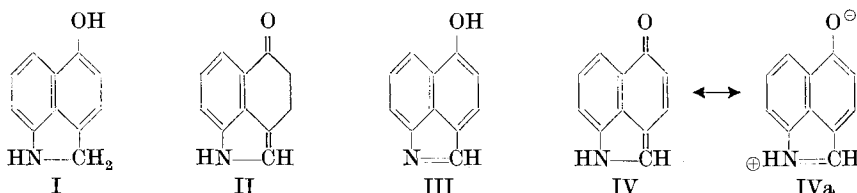
von C. A. Grob und B. Hofer.

(27. VIII. 52.)

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde, lässt sich 5-Oxy-benz(cd)-indolin (I) in Gegenwart eines Palladium-Katalysators in 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) umlagern¹⁾. Diese Isomerisierung lässt sich besonders gut in einem siedenden Gemisch von Tetralin und Xylol durchführen und läuft formal auf die Wanderung einer Doppelbindung und die Ketonisierung einer naphtholischen Hydroxylgruppe hinaus. Aus einem Naphtalinsystem bildet sich dabei ein Indolsystem.

¹⁾ C. A. Grob & J. Voltz, Helv. **33**, 1796 (1950).

Bei der eingehenden Untersuchung dieser Reaktion zeigte sich, dass die Ausbeute an Keton II, trotz Einhaltung scheinbar gleicher Reaktionsbedingungen, beträchtlichen Schwankungen unterworfen war (zwischen 30 und 90%). So bildeten sich gelegentlich auf Kosten des Ketons II wechselnde Mengen einer gelben Verbindung vom Smp. 232–236° (Zers.) der Zusammensetzung $C_{11}H_7ON$. Der amphotere Charakter dieser Verbindung und der Mindergehalt um zwei



Wasserstoffatome wiesen auf die Struktur eines 5-Oxy-benz(cd)-indols (III) resp. eines Tautomeren dieser Verbindung, dem 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (IV), hin¹⁾. Es hat sich nun gezeigt, dass in diesem Dehydrierungsprodukt das Resonanzhybrid $IV \longleftrightarrow IVa$ vorliegt, worüber in einer weiteren Arbeit berichtet wird. In diesem Zusammenhang ist nur von Interesse, dass somit die Isomerisierung $I \rightarrow II$ über Palladium von einer Dehydrierung begleitet ist. Das Dehydrierungsprodukt IV lässt sich beim Arbeiten in Tetralin-Xylol, woraus es direkt auskristallisiert, besonders gut fassen, weshalb dieses Gemisch für die meisten Versuche verwendet wurde.

Um einen Einblick in die offensichtlich etwas komplizierten Verhältnisse bei der Isomerisierung zu erhalten, wurde die Reaktion systematisch untersucht. Es zeigte sich dabei, dass das Verhältnis, in welchem nebeneinander Keton II und Dehydrierungsprodukt IV entstehen, von mehreren Faktoren abhängt. In erster Linie aber werden die relativen Ausbeuten bestimmt a) durch die Reaktionsdauer, b) durch die Reaktionstemperatur, c) durch die An- oder Abwesenheit von Wasserstoff im System.

Die ersten zwei erwähnten Faktoren sind leicht zu kontrollieren. Der dritte Faktor, nämlich das Vorhandensein von verfügbarem Wasserstoff im System, ist schwerer zu überblicken. Neben dem als Lösungsmittel verwendeten Tetralin und dem 5-Oxy-benz(cd)indolin (I) selbst kommt als potentieller Lieferant von atomarem Wasserstoff auch der verwendete Palladium-Katalysator in Frage. Dieser enthält bekanntlich, wenn er wie üblich durch Hydrierung einer Norit-Suspension in Palladiumchlorid-Lösung bereitet wird²⁾, adsorbierten Wasserstoff, dessen Menge je nach Art der Aufarbeitung und Alter des Katalysators schwankt. Andererseits ist ein durch Reduktion von Palladiumchlorid mit alkalischer Formaldehydlösung hergestellter Katalysator²⁾ wasserstofffrei.

¹⁾ C. A. Grob, B. Hofer & P. Payot, Exper. **7**, 373 (1951).

²⁾ Nach Organic Synthesis **26**, 78 (1946).

Zur Bereitung des Ketons II hatten sich früher gewisse optimale Bedingungen ergeben, nämlich achtstündiges Erhitzen in Tetralin-Xylol (2:1) bei ca. 170° Innentemperatur unter Verwendung eines 10-proz. Palladium-Norit-Katalysators¹⁾, was durch die späteren Versuche bestätigt werden konnte.

Die Menge des Katalysators selbst, d. h. das Verhältnis Katalysator zu Ausgangssubstanz I, erwies sich innerhalb des untersuchten Bereiches (0,5 : 1 bis 1,5 : 1) von untergeordneter Bedeutung, wie aus der Tab. 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

Isomerisierung-Dehydrierung in Tetralin-Xylol 2:1 bei ca. 165° und 7½stündiger Reaktionszeit.

Nr.	Teile Palladium-Norit (10-proz.), bezogen auf 100 Teile I	Ausbeuten in %	
		Keton II	Dehydr.-Prod. IV
1	50	50	31
2	150	42	45

Somit hat eine Verdreifachung der Katalysator-Menge eine leichte Vergrößerung des Verhältnisses von Dehydrierungsprodukt IV zu Keton II zur Folge. Bei den folgenden Versuchen wurden jeweils ungefähr gleich viel 10-proz. Palladium-Norit-Katalysator wie 5-Oxybenz(cd)indolin (I) verwendet.

Bemerkenswerterweise stieg die Ausbeute an Dehydrierungsprodukt IV auf Kosten des Ketons II sowohl wenn die optimale Reaktionszeit von 7 bis 8 Std. verkürzt, wie auch wenn sie verlängert wurde. Tab. 2 veranschaulicht diese Zeitabhängigkeit.

Tabelle 2.

Isomerisierung-Dehydrierung in Tetralin-Xylol (2:1) bei ca. 165°.

Nr.	Reakt.-Dauer Std.	Ausbeute in %		Bemerkungen
		Keton II	Dehydr.-Prod. IV	
3	4	42	56	Rest nicht extrahiert
4	5	14	50	
5	6	42	55	
6	7	27 ½	40	Rest dunkles Öl
7	7	40 ½	51	
8	7 ½	89	Spuren	Rest nicht extrahiert
9	7 ½	82	10	
10	8	62	10	
11	8	78	10	
12	16	46	45	
13	22	47	39	

¹⁾ C. A. Grob & J. Voltz, loc. cit. Infolge der Hitzempfindlichkeit hatte es sich als vorteilhaft erwiesen, die Ausgangsbasis I mittels eines Soxhlet-Aufsatzes allmählich in die Reaktionslösung einzuführen. Alle in den Tab. zusammengestellten Versuche wurden auf diese Art durchgeführt. Für präparative Zwecke eignet sich auch eine andere Methode, welche im experimentellen Teil beschrieben wird.

Da es sehr schwer ist, die Eigenschaften eines vorhydrierten Palladium-Katalysators konstant zu halten, und da besonders die anfängliche Wasserstoff-Beladung Schwankungen unterworfen ist, variiert das Verhältnis Keton II zu Dehydrierungsprodukt IV bei ein und derselben Versuchsanordnung immer innerhalb gewisser Grenzen. Immerhin lässt sich eine optimale Reaktionsdauer von 7 ½ bis 8 Std. leicht feststellen.

Eine weitere, die Ausbeute bestimmende Variable stellt die Reaktionstemperatur dar. Da die Verwendung einer *Soxhlet*-Apparatur das Arbeiten bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels, resp. Lösungsmittelgemisches erforderte, war die jeweilige Reaktionstemperatur notwendigerweise durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels bestimmt.

Aus Tab. 3 geht hervor, dass bei ca. 165° ein deutliches Temperaturoptimum besteht.

Tabelle 3.

Isomerisierung-Dehydrierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei 8stündiger Reaktionsdauer.

Nr.	Lösungsmittel	Reakt.-Temp.	Ausbeuten in %	
			Keton II	Dehydr.-Prod. IV
14	Tetralin-Benzol 2:1	100°	27	72
15	Tetralin-Xylol 2:1	165°	89	Spuren
16	Tetralin-Xylol 4:1	175°	70	12
17	Tetralin-Xylol 1:5	145°	47	33
18	Tetralin-Xylol 1:9	140°	49	48

Wir haben früher¹⁾ darauf hingewiesen, dass die besten Ausbeuten an Keton II dann erhalten werden, wenn im Lösungsmittel Tetralin anwesend ist. Diese Tatsache haben wir mit der bekannten Eigenschaft des Tetralins, mit Palladium ein wasserstoffübertragendes System zu bilden, in Zusammenhang gebracht. Um diesen Punkt zu prüfen, wurde die Isomerisierung-Dehydrierung in Xylol einmal in Anwesenheit und in Abwesenheit von Tetralin untersucht. Um durch Vorhydrierung aufgenommenen Wasserstoff auszuschliessen, wurde hierbei nur mit Formaldehyd reduzierter Palladium-Katalysator²⁾ benützt.

Aus Tab. 4 ist klar ersichtlich, dass in Abwesenheit von Tetralin die Isomerisierung zum Keton II gegenüber der Dehydrierung zu IV stark zurücktritt.

Es ist an dieser Stelle nützlich, sich ein genaueres Bild der hier besprochenen Reaktion zu verschaffen. Dem 5-Oxy-benz(ed)indolin (I) stehen in Gegenwart von Palladium offenbar zwei Reaktionswege

¹⁾ C. A. Grob & J. Voltz, loc. cit.

²⁾ Nach Organic Synthesis 26, 78 (1946).

offen, nämlich a) Wanderung einer Doppelbindung mit anschließender Ketonisierung zu II, und b) Dehydrierung zu IV. Nun ist von *Twigg*¹⁾ gezeigt worden, dass die Isomerisierung der C—C-Doppelbindung in 1-Buten zu 2-Buten über einem Nickel-Katalysator nur dann stattfindet, wenn auf der Oberfläche des letzteren bereits Wasserstoff adsorbiert ist. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der heute bevorzugten Auffassung über Reaktionen von Wasserstoff an Katalysatoroberflächen²⁾ und kann wie folgt formuliert werden:

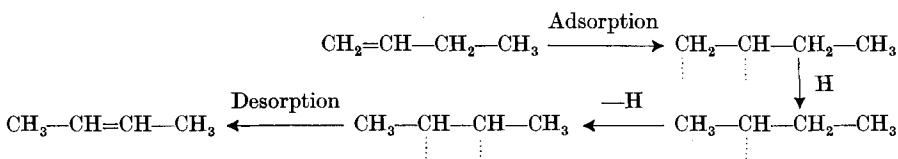


Tabelle 4.

Isomerisierung-Dehydrierung in An- und Abwesenheit von Tetralin bei 140° bzw. 150°.

Nr.	Lösungsmittel	Zeit Std.	% Keton	% Dehydr.-Prod.	Bemerkungen
19	Tetralin-Xylol 1:1	8	94	Spuren	
20	Xylol	8	28	39	Rest nicht extrahiert
21	Xylol	8	34	44	
22	Xylol	122	16	41	Rest ölige Anteile

Auf dieser Basis sind nun unsere Resultate verständlich. Die Isomerisierung I → II kann nur stattfinden, wenn die Katalysatoroberfläche³⁾ adsorbierten Wasserstoff enthält. Dies ist der Fall, a) wenn der Katalysator von der Bereitung her bereits Wasserstoff enthält, b) wenn der Katalysator im Laufe der Reaktion Wasserstoff aufnehmen kann, und zwar entweder durch Dehydrierung von Tetralin⁴⁾ oder von I zu IV, c) wenn während der Reaktion von aussen her Wasserstoff zugeführt wird.

Ist keine dieser Bedingungen erfüllt, so muss, bevor die Isomerisierung beginnen kann, Dehydrierung von I zu IV oder von Tetralin⁵⁾, falls solches anwesend ist, eintreten. Der nunmehr mit

¹⁾ G. H. Twigg, Trans. Far. Soc. **35**, 934 (1939).

²⁾ D. D. Eley, Quart. Rev. **3**, 209 (1949).

³⁾ Der Twigg-Mechanismus dürfte auch für Palladium zutreffen, nachdem die Unterschiede verschiedener Katalysatoren nicht auf einem prinzipiell verschiedenen Mechanismus beruhen, sondern auf den verschieden grossen Atomabständen im Gitter des Katalysators (siehe H. S. Taylor, Frontiers in Chemistry, Vol. V, Interscience, New York 1948).

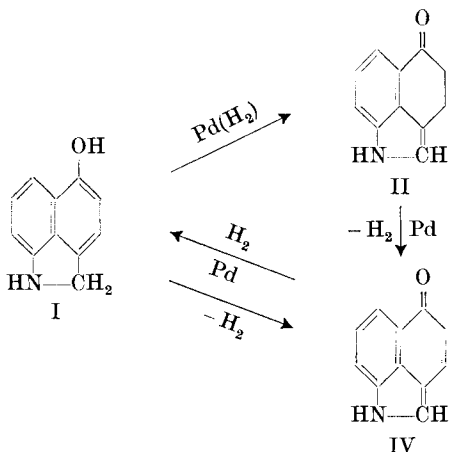
⁴⁾ Vgl. hierzu die Arbeiten von R. P. Linstead, referiert in Neuere Methoden der Präp. Org. Chemie, Seite 72 (2. Aufl., Berlin 1944).

⁵⁾ Tatsächlich wird, und zwar hauptsächlich bei höheren Reaktionstemperaturen, beim Abdestillieren des Lösungsmittels Naphtalin erhalten.

etwas Wasserstoff beladene Katalysator vermag jetzt das vorhandene Indolin I zum Keton II zu isomerisieren. Damit findet die Beobachtung, dass bei kurzer Reaktionszeit (siehe Tab. 2) in Gegenwart von Tetralin relativ viel Dehydrierungsprodukt IV isoliert werden konnte, eine Erklärung. Längere Reaktionsdauer, nämlich ca. 8 Std., führt hauptsächlich zu Keton II, weil nach dieser Zeit genügend Wasserstoff zur Verfügung steht, um einerseits die Isomerisierung zu ermöglichen und anderseits das Dehydrierungsprodukt IV wieder zu I zu hydrieren.

Es kann ferner gezeigt werden, dass auch das Keton II bei Ausschluss eines Wasserstofflieferanten über Palladium langsam zu IV dehydriert wird. So führte 24stündiges Erhitzen des Ketons II in o-Dichlorbenzol über Palladium zu 36% Dehydrierungsprodukt IV.

Diese Verhältnisse sind im folgenden Schema veranschaulicht:



Wird während des Versuches Wasserstoff in das System eingeführt, so sollte auf der Basis des *Twigg*-Mechanismus die Isomerisierung von I zum Keton II optimal verlaufen; denn der Katalysator ist nun stets mit Wasserstoff beladen.

Wie Tab. 5 zeigt, wird tatsächlich auch in Abwesenheit von Tetralin das Keton II fast quantitativ gebildet (vgl. Versuch 24). Dieses Ergebnis ist reproduzierbar.

Dass die Dehydrierung von I zu IV nicht durch den Luftsauerstoff bewirkt wird, kann durch Arbeiten unter Stickstoff gezeigt werden. Wird nämlich bei einem sonst analogen Versuch anstatt Wasserstoff sauerstofffreier Stickstoff eingeleitet, so entstehen wiederum nebeneinander das Keton II und das Dehydrierungsprodukt IV.

Es ist nun von Interesse, dass das Dehydrierungsprodukt IV unter umlagernden Bedingungen und gleichzeitigem Einleiten von

Wasserstoff ebenfalls fast quantitativ in 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) übergeführt wird. Da Verbindung IV bei Raumtemperatur über Palladium glatt zum Benzindolin I hydriert wird, findet unter den obigen Bedingungen sehr wahrscheinlich zuerst Hydrierung zu I¹⁾ mit anschliessender Isomerisierung zu II statt²⁾.

Tabelle 5.

Isomerisierung-Dehydrierung bei An- und Abwesenheit von Wasserstoff.

Nr.	Lösungsmittel	Atmosphäre über der Rkt.-Lösung	Temp.	Ausbeute in %		Bemerkungen
				Keton II	Deh.-Pr. IV	
23	Cymol-Xylol 1:1	Luft	150°	30	38	Rest nicht extrahiert
24	Cymol-Xylol 2:1	Wasserstoff	160°	91	—	
25	Tetralin-Xylol 1:1	Luft	150°	94	Spuren	
26	Tetralin-Xylol 2:1	Wasserstoff	165°	87	—	
27	Tetralin-Xylol 3:1	Wasserstoff	175°	88	—	
28	Tetralin-Xylol 3:1	Wasserstoff	175°	96	—	
29	Tetralin-Xylol 2:1	Wasserstoff	165°	92	—	
30	Tetralin-Xylol 2:1	Wasserstoff	165°	90	—	
31	Tetralin-Xylol 1:9	Wasserstoff	140°	97	—	
32	Tetralin-Xylol 1:4	O ₂ -freier Stickstoff	140°	59	20	

Die Versuche 23 bis 25 wurden mit wasserstofffreiem Palladium-Katalysator (mit Formaldehyd reduziert), die Versuche 26 bis 32 mit vorhydriertem Katalysator durchgeführt.

Unsere Versuche lassen sich am besten wie folgt interpretieren: 5-Oxy-benz(cd)indolin (I) wird über einem Palladium-Katalysator, an dem kein Wasserstoff adsorbiert ist, zu 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (IV) dehydriert. Besitzt der Katalysator bereits adsorbierten Wasserstoff, sei es durch Dehydrierung von I oder von Tetralin oder durch direkte Aufnahme, so erfolgt praktisch nur Isomerisierung zu 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II).

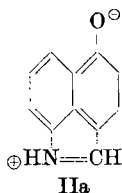
In der vorangehenden Mitteilung³⁾ ist darauf hingewiesen worden, dass die Isomerisierung I → II unter den beschriebenen Bedingungen irreversibel verläuft. Wir hatten dort versucht, diese Irreversibilität

¹⁾ Bekanntlich hat Temperaturerhöhung bei einer Hydrierung vor allem eine Erhöhung der Hydrierungsgeschwindigkeit zur Folge und nicht etwa eine Änderung der Angriffsstellen des Wasserstoffs. Die direkte Hydrierung von IV zu II ist demnach unwahrscheinlich.

²⁾ Die in den Tab. 1 bis 4 angeführten Versuche wurden unter Luftzutritt durchgeführt. Wird während des Versuchs Wasserstoff durchgeleitet, so entsteht kein Dehydrierungsprodukt IV. Aus diesem Grunde tritt das Temperaturoptimum von ca. 165° nicht mehr in Erscheinung, und die Isomerisierung verläuft zwischen 140° und 170° praktisch quantitativ.

³⁾ C. A. Grob & J. Voltz, loc. cit.

mit den Energieänderungen bei der Umlagerungsreaktion in Zusammenhang zu bringen. Die Wiederholung dieser Rechnung unter Berücksichtigung eines neueren Wertes für die Resonanzenergie des Indols, nämlich 63 kcal¹⁾ statt 54 kcal²⁾ ergibt, dass die Umlagerung für sich mit einer Abnahme von ΔH um 4,5 kcal verbunden ist. Die tatsächliche Abnahme dürfte noch erheblich grösser sein,



weil das entstehende Keton II als vinyloges Säureamid durch Resonanz mit der Zwitterionenform IIa weiter stabilisiert ist³⁾. Der Säureamidcharakter des Ketons II äussert sich übrigens auch in der verminderten Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe gegenüber nucleophilen Reagenzien, worauf wir anderweitig zurückkommen werden.

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

Experimenteller Teil.

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

5-Oxy-benz(cd)indolin-hydrobromid (I)⁴⁾. 10 g (0,045 Mol) 5-Methoxy-N-acetyl-benz(cd)indolin⁵⁾, 45 cm³ Eisessig und 50 cm³ 48-proz. wasserhelle⁶⁾ Bromwasserstoffsäure wurden in einer Schlißapparatur 1½ Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach ca. 50 Min. begann sich aus der zunächst klaren, hellroten Lösung das hellgelbe Hydrobromid von I abzuscheiden. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch 5 Std. bei -15° stehengelassen. Das Hydrobromid wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und mit total 20 cm³ Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurden jeweils 9,4 bis 10,5 g (85—95%) des hellorange gefärbten Hydrobromids vom Smp. 232—235° u. Zers.⁷⁾ erhalten.

5-Oxy-benz(cd)indolin (I)⁸⁾. 4,0 g (0,016 Mol) des oben bereiteten reinen Hydrobromids wurden in 40 cm³ 2-n. Salzsäure unter Erhitzen gelöst. Die dunkelrote, klare Lösung (evtl. Filtrieren durch Heisswassertrichter) liess man auf ca. 70° abkühlen und

¹⁾ G. W. Wheland, Theory of Resonance, Wiley & Sons, Inc., New York 1944, Seite 70.

²⁾ L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York 1939, Seite 137.

³⁾ Die Resonanzenergie der Amidgruppe liegt um 20 kcal (vgl. L. Pauling, loc. cit.).

⁴⁾ In Abänderung der früher gegebenen Vorschrift. Siehe C. A. Grob & J. Voltz, Helv. **33**, 1807 (1950).

⁵⁾ C. A. Grob & J. Voltz, loc. cit. — Wir danken der *Haco Gesellschaft AG.*, Gümligen, für die Überlassung grösserer Mengen dieses Produktes.

⁶⁾ Eine gelbe (bromhaltige) HBr-Lösung ergibt ein erheblich unreineres Produkt, welches bei der Umlagerung der freien Base I zu öligen Produkten führt.

⁷⁾ In zugeschmolzener Kapillare auf einem Kupferblock bestimmt.

⁸⁾ In Abänderung der früher gegebenen Vorschrift. Siehe C. A. Grob & J. Voltz, loc. cit.

versetzte sie so lange mit einer gesättigten Natriumacetatlösung von derselben Temperatur, bis die freigesetzte Base I vollständig ausgefallen war. Nach sofortigem¹⁾ Kühlen auf 0° wurde die Base mit viel Eiswasser gut gewaschen und auf dem Filter möglichst trocken gesogen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum während ca. 14 Std. erhielt man 2,58 bis 2,71 g (95–100%) Base I in hellgelben Nadeln vom Smp. 159–163° u. Zers.

Dieses Produkt ist sehr rein und kann ohne weitere Reinigung für die im folgenden beschriebenen Umlagerungen zum Keton II wie auch für die Dehydrierung zu IV \longleftrightarrow IVa verwendet werden.

Die vollkommen trockene, freie Base I bleibt auch bei Luftzutritt einige Tage haltbar; über Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator im Dunkeln aufbewahrt, bleibt sie sogar mehrere Wochen ohne merkbliche Zersetzung.

10-proz. Palladium-Norit-Katalysator²⁾. In einen 25 cm³ *Erlenmeyer*-Kolben gibt man 2,0 g Palladiumchlorid (*Fluka*, 60% Pd), 1,5 cm³ reine Salzsäure und 8 cm³ Leitungswasser und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad oder über einer Mikroflamme auf dem Drahtnetz 15 Min., nach welcher Zeit eine klare, tief rotbraun gefärbte Lösung vorliegt. Unterdessen gibt man in eine 200 cm³ Schliff-Hydrierbirne 33 g krist. Natriumacetat und löst dieses in 80 cm³ warmem Leitungswasser auf. Zu dieser Lösung giesst man die klare Palladiumchloridlösung, spült dreimal mit je 5 cm³ Wasser nach und gibt sodann noch 12 g Norit³⁾ hinzu. Das Gemisch wird darauf bei Raumtemperatur vorhydriert und nimmt innert 1½ Std. ungefähr 1000–1100 cm³ Wasserstoff auf⁴⁾.

Nach beendeter Wasserstoffaufnahme saugt man den Katalysator auf einer grossen Nutsche ab, wäscht fünfmal mit je 100 cm³ Leitungswasser aus und trocknet ihn anschliessend im nicht evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium. Ausbeute an trockenem Katalysator rund 13 g.

Umlagerung von 5-Oxy-benz(ed)indolin (I) ohne Luftausschluss. Die Apparatur besteht aus einem 500 cm³ Schliffkolben mit 100 cm³ *Soxhlet*-Aufsatz und Kühler. In den Kolben bringt man 2,0 g Palladium-Norit-Katalysator, 200 cm³ Tetralin⁵⁾ und 100 cm³ Xylol⁶⁾. In die Extraktionshülse gibt man 2,0 g (0,023 Mol) frische, fein pulverisierte Base I⁶⁾ und füllt den *Soxhlet*-Aufsatz mit Xylol bis wenig unter den Überlauf. Nun erhitzt man den Kolben im Ölbad 8 Std. auf 180–190°. Die Extraktionen sollten ca. alle 10 Min. einsetzen. Am Ende der Reaktion nutschet man vom Katalysator möglichst heiss ab und wäscht ihn mit heissem Xylol aus. Aus dem dunkelrot gefärbten Filtrat fällt das Dehydrierungsprodukt IV, falls solches gebildet wurde, schon in der Hitze kristallin aus. Zur vollständigen Kristallisation wird die Lösung über Nacht bei –15° stehengelassen und das ziemlich reine IV abgesaugt.

Das Dehydrierungsprodukt IV wurde durch Kristallisation aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt⁷⁾. Die Verbindung IV wurde in feinen, langen,

1) Dieses sofortige Abkühlen ist sehr wichtig, weil sich sonst die Base in der Wärme zu grünlichen Produkten zersetzt. Diese stören bei der anschliessenden Umlagerung.

2) Da die Qualität des für die Umlagerung in gewöhnlicher Atmosphäre verwendeten Katalysators eine grosse Rolle spielt, wird dessen Darstellung nach einer abgeänderten Vorschrift aus *Organic Synthesis* 26, 78 (1946) hier genau beschrieben.

3) Käufliche Tierkohle [*Ciba* (eisenarm) oder *Fluka* (puriss.)] wird zunächst mit 10-proz. Salpetersäure 3 Std. ausgekocht und dann mit Leitungswasser vollständig neutral gewaschen. Darauf wird die Kohle bei 110° getrocknet. Nicht präparierte Kohle nimmt bei der Vorhydrierung erheblich weniger Wasserstoff auf, was u.a. für die schwankenden Ausbeuten an II und IV verantwortlich ist.

4) Katalysatoren mit Tierkohlen verschiedener Provenienz nahmen verschiedene Mengen Wasserstoff auf, gaben aber gleiche Resultate.

5) Diese Lösungsmittel wurden immer frisch destilliert.

6) Sie soll möglichst hellgelb gefärbt sein.

7) Günstig ist auch die Filtration durch eine ca. 1 cm dicke Alox-Schicht.

kanariengelben Nadeln vom Smp. 232—236° u. Zers. (nach Sintern und teilweisem Sublimieren bei 215—220°) erhalten. Zur Analyse wurde bei 0,01 mm Hg sublimiert (Badtemperatur 170—180°) und nochmals aus Wasser kristallisiert.

$C_{11}H_7ON$	Ber. C 78,09	H 4,17	N 8,28	akt. H 0,60%
	Gef. „ 78,18	„ 4,25	„ 8,34	„ 0,51% ¹⁾

Die Substanz ist in kalter 2-n. Natronlauge und in kalter 2-n. Salzsäure vollständig löslich, in kaltem Wasser sehr schlecht und in siedendem Wasser ziemlich gut löslich. Ferner ist sie gut löslich in Methanol und Aceton, praktisch unlöslich in Äther und in Benzol.

Die hellrot gefärbte Mutterlauge des Ansatzes wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft (Ölbad nicht über 125°), der Rückstand mit Benzol-Petroläther 1:1 auf eine 15 g Alox-Säule²⁾ gebracht und mit demselben Gemisch eluiert. Nach meistens unwägbaren Mengen eines nicht näher untersuchten roten Öles wird das Keton II, dessen Reinigung im nächsten Versuch beschrieben wird, eluiert.

Isomerisierung von 5-Oxy-benz(cd)indolin (I) zu 5-Keto-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) in Wasserstoffatmosphäre. a) *Soxhlet-Verfahren*. Die Apparatur bestand aus einem 1000 cm³ Schliffkolben mit seitlichem Gaseinleitungsrohr und einem 100 cm³ Soxhlet-Aufsatz. In den Kolben brachte man 4,0 g Palladium-Norit-Katalysator, 100 cm³ Tetralin und 400 cm³ Xylol, in die Hülse 4,0 g trockene Base I und füllte den Soxhlet-Aufsatz mit Xylol. Nach 8stündigem Sieden bei 180—190° Badtemperatur unter ständigem Einleiten eines nicht zu schwachen Wasserstoffstromes³⁾ nutschte man vom Katalysator möglichst heiss ab und wusch ihn mit heissem Xylol unter Zusatz von wenig Methanol aus, bis die Waschlösung völlig farblos war. Das klare, ziemlich hellrot gefärbte Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft (Ölbad nicht über 125°) und der kristalline Rückstand mit Benzol-Petroläther 1:1 durch eine 15 g Alox-Säule filtriert. Nach einer geringen Menge roten Öles wurden 3,84 g (96%) 5-Keto-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) in hellgelben Kristallen erhalten (die Ausbeuten schwankten zwischen 87 und 97%). Das Keton II wurde in heissem Chloroform gelöst und mit hochsiedendem Petroläther beinahe bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte die Substanz nebeneinander in zwei Modifikationen, nämlich in intensiv gelb gefärbten Rhomboedern und in langen Nadelchen von blassgelber Farbe. Die reine Verbindung II (und zwar beide Modifikationen) schmilzt bei 165—166°⁴⁾.

Ein noch reineres Produkt erhält man, wenn die rohen Kristalle zuerst einige Male mit warmem, hochsiedendem Petroläther zur Entfernung letzter Reste Tetralin und öligere Anteile extrahiert werden. Der gelbbraunliche kristalline Rückstand wird dann bei 0,01 mm Hg und einer Badtemperatur von 130—140° sublimiert. Man erhält das Keton in hellgelben Kristallen, welche anschliessend, wie oben angegeben, aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert werden.

Das so gereinigte Keton ist an der Luft unverändert haltbar, während nicht ganz reine (vor allem nur sublimierte und nicht kristallisierte) Produkte sich nach einiger Zeit grün verfärben. Die reine Substanz ist gegen Sauerstoff, auch in alkalischer Lösung, völlig beständig.

b) *Präparatives Verfahren*. Bei grösseren Ansätzen kann die Soxhlet-Apparatur durch einen 750 cm³ Viehalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Gaseinleitungsrohr ersetzt werden. In den Kolben bringt man 2,5 g Palladium-Norit-Katalysator, 180 cm³ Tetralin und 120 cm³ Xylol. Man heizt das Ölbad auf ca. 190° und gibt

¹⁾ Bestimmt nach Zerewitinoff im Mikrolaboratorium von Herrn A. Peisker, Brugg.

²⁾ Neutralgewaschenes Alox (Merck) (standardisiert nach Brockmann), wurde 20 Min. im Vakuum bei 180° reaktiviert.

³⁾ Ist dieser Wasserstoffstrom zu schwach, so entstehen z.T. ölige Produkte und vor allem gewisse Anteile an Dehydrierungsprodukt IV.

⁴⁾ F. C. Uhle, Am. Soc. 71, 761 (1949), gibt denselben Smp. an.

dann unter Einleiten eines mittleren Wasserstoffstromes und Rühren insgesamt 2,0 g fein pulverisierte Base I innert 2—2½ Std. in kleinen Portionen zu. Nach total 8 Std. Reaktionszeit arbeitet man, wie oben beschrieben, auf Keton II auf. Ausbeute 1,80 g (90%).

Hydrierung von 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (IV) zu 5-Oxy-benz(cd)indolin (I). 170 mg 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (IV) (1/1000 Mol) in 40 cm³ Methanol wurden über 60 mg Palladium-Norit-Katalysator¹⁾ bei 20° hydriert. Die Hydrierung kam nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Der Katalysator wurde abgenutzt und das gelb gefärbte Filtrat im Vakuum bei 25° Badtemperatur vorsichtig zur Trockne verdampft. Die zurückbleibenden Kristalle (170 mg) wurden aus verdünntem Äthanol umkristallisiert und ergaben schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Smp. 158—163° u. Zers. Diese waren identisch mit 5-Oxy-benz(cd)indolin (I).

5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) aus 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (IV). 500 mg IV in 100 cm³ Xylol wurden unter Zusatz von 1,0 g Katalysator und Einleiten eines mittleren Wasserstoffstromes 8 Std. unter Rückfluss gekocht (Badtemperatur 160—170°). Nach dem Absaugen des Katalysators wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Nach mehrmaliger Extraktion des Rückstandes mit warmem Petroläther wurde er mit Benzol-Petroläther 1:1 durch eine 15 g Alox-Säule filtriert. Eindampfen des Filtrates lieferte 370 mg (74%) Keton II vom Smp. 164—166°.

5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (IV) aus 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II). Die Apparatur bestand aus einem 500 cm³ Schliffkolben mit 100 cm³ Soxhlet-Aufsatz und Kühler. In den Kolben gab man 1,0 g Katalysator 100 cm³ dest. o-Dichlorbenzol und 100 cm³ Xylol, in die Hülse 1,0 g Keton II und füllte den Aufsatz mit o-Dichlorbenzol-Xylol 1:1. Nach 24stündigem Sieden, wobei die Extraktionen ca. alle 10 Min. einsetzten, wurde der Katalysator heiss abfiltriert und das Filtrat während 12 Std. bei –15° stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und als 5-Keto-1,5-dihydro-benz(cd)indol (IV) identifiziert. Ausbeute 370 mg (37%). Das Filtrat der Reaktionslösung wurde wie üblich auf Keton II aufgearbeitet.

Die Mikroanalyse wurde in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung: E. Thommen) ausgeführt.

SUMMARY.

Isomerisation and dehydrogenation of 5-hydroxy-benz(cd)indoline (I) over a palladium catalyst have been studied systematically. In the absence of pre-adsorbed hydrogen, dehydrogenation to 5-keto-1,5-dihydro-benz(cd)indole (IV) occurs. In the presence of hydrogen or a hydrogen donor such as tetraline, isomerisation to 5-keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indole (II) predominates.

These findings are in agreement with current views on the mechanism of double bond migration over hydrogenation catalysts. Since IV is hydrogenated to I and the ketone II dehydrogenated to IV all three compounds are interconvertible.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ Hierzu wurde der gleiche vorhydrierte Katalysator verwendet wie für die beschriebene Umlagerung I → II.