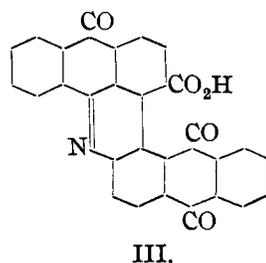
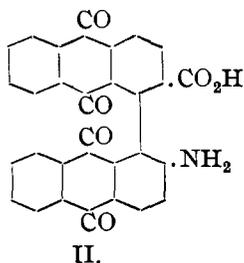
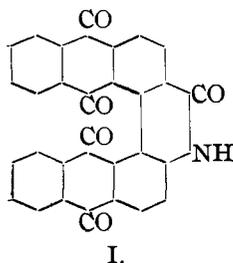


259 Roland Scholl und H. Kurt Meyer: Synthese der 8.9-Benzoylen-3.4-phthalyl-phenanthridin-5-carbonsäure.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 19. Juni 1935.)

Das zunächst ins Auge gefaßte, aber nicht erreichte Ziel dieser Arbeit war die Synthese des 3.4, 5.6-Diphthalyl-phenanthridons (I). Die Versuche nahmen ihren Ausgang von der 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure, für die wir in der Einwirkung von Kupfer-Pulver auf 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure-ester ein den bisherigen¹⁾ an Bequemlichkeit und Ausgiebigkeit weit überlegenes Verfahren aufgefunden haben. Die Dicarbonsäure wurde über das Anhydrid in das Monamid, $C_{28}H_{12}(CO_2H)(CO.NH_2)$, verwandelt. Dieses bildet mit Hypochlorit zweifellos zunächst 2'-Amino-1.1'-dianthrachinonyl-2-carbonsäure (II), die Aminosäure läßt sich aber nicht fassen, weil sie sich im Schoße der Reaktions-Flüssigkeit sofort zu 8.9-Benzoylen-3.4-phthalyl-phenanthridin-5-carbonsäure (III) anhydriert. Das Phenanthridon I konnte daher nicht erhalten werden. Die Säure III, von der zweifellos ein



neuer Weg in das Gebiet des Pyranthridons²⁾ gebahnt werden könnte, ist insofern bemerkenswert, als kondensierte Systeme, die zugleich der Anthracen- und der Phenanthridin-Reihe angehören, nur vereinzelt bekannt sind. Es gehören hierher 1.2.7.8-Diphthalyl-phenanthridon³⁾, Methyl-benzoylen-phthalyl-phenanthridin²⁾, Pyranthridin und Derivate²⁾, Flavanthren und Derivate⁴⁾.

Über das Verhalten der zur Bearbeitung des Problems mit herangezogenen 1.1'-Dianthryl- und 9.10, 9'.10'-Tetrahydro-1.1'-dianthryl-2.2'-dicarbonsäure wird im Versuchsteile berichtet.

Beschreibung der Versuche.

1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure-äthylester: Quantitativ aus dem Säure-chlorid mit Alkohol. Aus Alkohol (1:60) blaßgelbe Plättchen, aus verd. Lösung derbe Nadeln. Schmp. 140—141°.

4.261 mg Subst.: 10.120 mg CO_2 , 1.385 mg H_2O .

$C_{17}H_{11}O_4Cl$ (314.6). Ber. C 64.84, H 3.52. Gef. C 64.78, H 3.64.

1) A. 433, 163 [1923].

2) B. 51, 441 [1918]; I.-G. Farbenind. A.-G., Dtsch. Reichs-Patt. 567755, 569878.

3) B. 68, 45 [1935].

4) Lit. s. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, ferner I.-G. Farbenind. A.-G., Dtsch. Reichs-Patt. 558474, 564788, 599914.

1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure-diäthylester: 6.2 g 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäureester werden in 20 ccm Nitrobenzol mit 2.6 g Kupfer-Pulver 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man verdünnt noch warm mit 50 ccm Alkohol und kocht das ausgeschiedene, krystalline Produkt mit verd. Salpetersäure aus. Ausbeute 75% d. Th. Krystallisiert aus Eisessig (1:130) in großen, gelben Nadeln und schmilzt bei 264—266°.

3.714 mg Sbst.: 9.900 mg CO₂, 1.375 mg H₂O.

C₃₄H₂₂O₈ (558.2). Ber. C 73.09, H 3.97. Gef. C 72.70, H 4.14.

1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure: 2 g roher, durch Lösen in 10 ccm Schwefelsäure und Eingießen in Wasser amorph gemachter Ester werden noch feucht durch 1-stdg. Kochen mit 50 ccm Alkohol und 7.5 g Ätzkali verseift. Ausbeute 95% der Theorie.

Monamid der 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure: 7.5 g Dicarbonsäure werden mit 30 ccm Nitrobenzol und 4 ccm Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung gekocht. Durch Verdünnen mit Äther und Eingießen in Ligroin wird das Dicarbonsäureanhydrid quantitativ ausgeschieden. Es ist unlöslich in kaltem Ammoniak und wird schon durch Kochen mit handelsüblichem Eisessig in die Säure zurückverwandelt. 5 g dieses Anhydrids werden mit 100 ccm konz. Ammoniak 1 Stde. am Rückfluß-Kühler gekocht. Es tritt nur teilweise Lösung ein, da sich das schwerlösliche Ammoniumsalz der Amid-säure mikrokristallin ausscheidet. Es wird noch heiß mit Salzsäure angesäuert. Die Amid-säure kann aus Alkohol (etwa 1:300) in gelben Nadeln erhalten werden.

4.693 mg Sbst.: 0.109 ccm N (21.5°, 750 mm).

C₃₀H₁₈O₇N (501.1). Ber. N 2.79. Gef. N 2.66.

8(CO).9-Benzoylen-3.4-phthalyl-phenanthridin-5-carbonsäure (III): Man schlämmt 1 g rohe, noch feuchte Amid-säure in einer Lösung von 1 g Ätznatron in 75 ccm Wasser auf, versetzt mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, die 0.154 g (d. i. die theoret. Menge) NaOCl enthält und erwärmt 30 Min. unter öfterem Umschwenken auf 80°. Nach dem Salzsauer-machen, Filtrieren und Trocknen kocht man das Rohprodukt 1 Stde. mit 50 ccm Eisessig und saugt noch warm vom Ungelösten ab. Verunreinigungen und unverändertes Ausgangsmaterial befinden sich im Filtrate, auf dem Filter bleibt die gelbe Benzoylen-phthalyl-phenanthridin-carbonsäure in analysen-reiner Form. Ausbeute 20—40% d. Th.

4.683 mg Sbst.: 13.125 mg CO₂, 1.230 mg H₂O. — 3.783 mg Sbst.: 0.099 ccm N (20°, 764.6 mm).

C₂₉H₁₃O₆N (455.1). Ber. C 76.47, H 2.87, N 3.08.

Gef. „ 76.44, „ 2.94, „ 3.07.

Die Säure ist sehr schwer löslich in organischen Mitteln. Durch siedendes Nitrobenzol oder Trichlorbenzol wird sie zersetzt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot. Sie löst sich auch sehr schwer in Ammoniak und Alkalien. Die alkalische Aufschlammung wird mit Na₂S₂O₄ schon in der Kälte sofort blautichig-rot, beim Erhitzen schlägt die Farbe in rotviolett (in dünnen Schichten blau) um. Die Affinität der Küpe zur pflanzlichen Faser ist gering, die Ausfärbung gelb.

Versuche mit 1.1'-Dianthryl- und 9.10.9'.10'-Tetrahydro-1.1'-dianthryl-2.2'-dicarbonsäure.

Versuche, statt 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure als Ausgangsmaterial 1.1'-Dianthryl-2.2'-dicarbonsäure¹⁾ zu verwenden, um zunächst über deren An-

hydrid zur 2'-Amino-1.1'-dianthryl-2-carbonsäure (vergleichbar II) zu gelangen, waren erfolglos, weil unter den sonst üblichen Bedingungen der Anhydridbildung *amphi*-Isopyranthron¹⁾ entstand. Die gleiche Erfahrung machten wir mit 9.10,9'.10'-Tetrahydro-1.1'-dianthryl-2.2'-dicarbonsäure, die wir aus 1.1'-Dianthrachinonyl-2.2'-dicarbonsäure (5 g) mit Zinkstaub (50 g) und 10-proz. Natronlauge (350 ccm) durch 2-stdg. Erhitzen im Rühr-autoklaven auf 200° (mit Ammoniak entstehen über *amphi*-Isopyranthron Reduktionsprodukte des Pyranthrens) erhalten konnten. Die Tetrahydro-säure bleibt beim Behandeln des Ungelösten mit Salzsäure zurück (3.5 g), kristallisiert aus Eisessig und Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt bei 288—290°.

2.918 mg Stbst.: 8.590 mg CO₂, 1.360 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₄ (446). Ber. C 81.0, H 5.0. Gef. C 80.3, H 5.2.

Mit wasser-absplattendenden Mitteln geht auch sie in *amphi*-Isopyranthron über.

Auch Versuche, durch Besetzung der *ms*-Stellen der Dianthryl-dicarbonsäure durch Halogen die Bildung von *amphi*-Isopyranthron unmöglich zu machen, sind erfolglos geblieben. Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung der Säure in siedendem Eisessig erhielten wir ein halogen-freies, schön kristallisierendes, dunkelgelbes Produkt, das nach Eigenschaften (grüne Lösung in konz. Schwefelsäure, grüne Hydrosulfit-Küpe u. a.) und Analyse höchstwahrscheinlich *ms*-Benz-bianthron (Helianthron)⁵⁾-monocarbonsäure war (C₂₉H₁₄O₄. Ber. C 81.7, H 3.3. Gef. C 81.7, H 3.0) und durch Belichten seiner pyridinischen Lösung in eine wasserstoff-ärmere, in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung, wahrscheinlich *ms*-Naphtho-bianthron-mono-carbonsäure⁶⁾ (C₂₉H₁₂O₄. Ber. C 82.1, H 2.8. Gef. C 82.2, H 2.5), überging⁷⁾.

Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung der Dianthryl-dicarbonsäure in Eisessig kristallisierte eine halogen-freie, gelbe Verbindung in einer Ausbeute von 40%, deren genaue Bestimmung wir aus äußeren Gründen nicht mehr durchführen konnten, von der wir aber als wahrscheinlich annehmen, daß sie die früher nur in uneinheitlicher Form, vermutlich mit *ms*-Benzbianthron vermischt, erhaltene *ms*-Benz-bianthron-dicarbonsäure war (C₃₀H₁₄O₆. Ber. C 76.6, H 3.0. Gef. C 76.5, H 3.0). Sie löste sich, weil zur Oxoniumsalz-Bildung nicht befähigt, in konz. Schwefelsäure, abweichend von den bekannten *ms*-Benz-bianthronen, nicht grün, sondern gelb. Diese gelbe Lösung wurde beim Erhitzen mit Kupfer-Pulver anscheinend zu *ms*-Benz-bianthron entcarboxyliert und daher grün, und das nun durch Eingießen in Wasser gefällte Produkt gab bei Sonnen-Belichtung seiner siedenden pyridinischen Lösung in guter Ausbeute eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung mit allen Eigenschaften des gleich dem *ms*-Benz-bianthron von Scholl und Mansfeld entdeckten *ms*-Naphtho-bianthrons⁷⁾.

⁵⁾ Lit. s. Houben, „Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929.

⁶⁾ Die Helianthron-carbonsäure ließ sich bei späteren Versuchen trotz vieler Bemühungen (Veränderung von Konzentration, Wasser-Gehalt des Eisessigs, Geschwindigkeit der Brom-Zugabe, Licht-Wirkung, Katalysatoren) nicht wieder erzeugen. Es wurde stets ein brom-haltiges Produkt von offenbar nicht einheitlicher Zusammensetzung erhalten.

⁷⁾ B. 43, 1734 [1910]; H. Meyer, Bondy u. Eckert, Monatsh. Chem. 33, 1451 [1912].