

45. Hans Medenwald: Synthese des 1-Aza-pyrens und des Phenanthrylen-(4.5)-methans

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]
(Eingegangen am 18. September 1952)

Untersuchungen in der Reihe der 4.5-disubstituierten Phenanthren-Derivate führten zu neuen Synthesen zweier 1-Aza-pyren-Abkömmlinge, des 2-Oxo- und des 2-Imino-1.2-dihydro-1-aza-pyrens, und damit des 1-Aza-pyrens selber, sowie einer neuen Synthese des Phenanthrylen-(4.5)-methans.

Eine kürzlich in diesen Berichten erschienene Mitteilung von O. Kruber und R. Oberkobusch¹⁾ über die Auffindung des 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyrens (V) in einer Pechfraktion des Steinkohlenteers veranlaßt mich, auf einige neue Wege zur Synthese dieser Verbindung und damit zur Synthese des Stammkörpers, des 1-Aza-pyrens (VI) selbst, hinzuweisen und einige Untersuchungen in der Reihe der 4.5-disubstituierten Phenanthren-Derivate bekanntzugeben. Ziel meiner Untersuchungen war die Synthese des 4.5-Diamino-phenanthrens (XI), das durch schrittweise Substitution der funktionellen Gruppen der Phenanthren-aldehyd-(4)-carbonsäure-(5) (II), die durch Ozonisierung von Pyren (I) nach den Angaben von H. Vollmann und Mitarbeitern²⁾ dargestellt wurde, gewonnen werden sollte und im Rahmen anderer Untersuchungen von Wichtigkeit erschien. Die Synthese des 4.5-Diamino-phenanthrens (XI) gelang bisher nicht.

Das 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyren (V), tautomer mit 2-Oxy-1-aza-pyren, läßt sich aus der Phenanthren-aldehyd-(4)-carbonsäure-(5) (II) auf drei Wegen aufbauen. Zwei dieser Wege durchlaufen die Stufe der Phenanthren-dicarbonensäure-(4.5) (IV).

Diese kann nach Angabe des Ital. Patents 348073³⁾ durch direkte Oxydation der Aldehydcarbonensäure II gewonnen werden. Ohne Kenntnis dieser Arbeitsvorschrift zeigte ein Versuch, daß bei der Chromsäureoxydation von II neben Phenanthren-dicarbonensäure-(4.5) (IV) sehr leicht Phenanthrenchinon-dicarbonensäure-(4.5) und Diphenyl-tetracarbonensäure-(2.2'.6.6') entstehen. Daher wurde stets zur Darstellung von IV die Aldehydcarbonensäure II oximiert, das Oxim mittels Thionylchlorids in das 4-Cyan-phenanthren-carbonsäure-(5)-chlorid (III) übergeführt und dieses zur Phenanthren-dicarbonensäure-(4.5) (IV) vorseift.

Der erste Weg zur Synthese des 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyrens (V) über die Stufe der Phenanthren-dicarbonensäure-(4.5) (IV) findet sein Analogon in der Phenanthridon-Synthese aus der Diphensäure nach C. Graebe und C. A. Wander⁴⁾. Beim Schmelzpunkt spaltet die Säure IV Wasser ab unter Bildung ihres Anhydrids, das sich mit Ammoniak zum Phenanthren-carbonsäure-(4)-carbonsäure-(5)-amid aufspalten läßt, welches dem Hofmannschen Abbau unterworfen direkt unter Ringschluß V liefert.

Der zweite Weg gründet sich auf eine Synthese des Phenanthrylen-(4.5)-ketons (VII), das durch trockene Destillation des Bariumsalzes der Phenanthren-dicarbonensäure-(4.5) gewonnen werden kann.

¹⁾ Chem. Ber. 85, 433 [1952].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 531, 148 [1937].

³⁾ C. 1938 I, 1458.

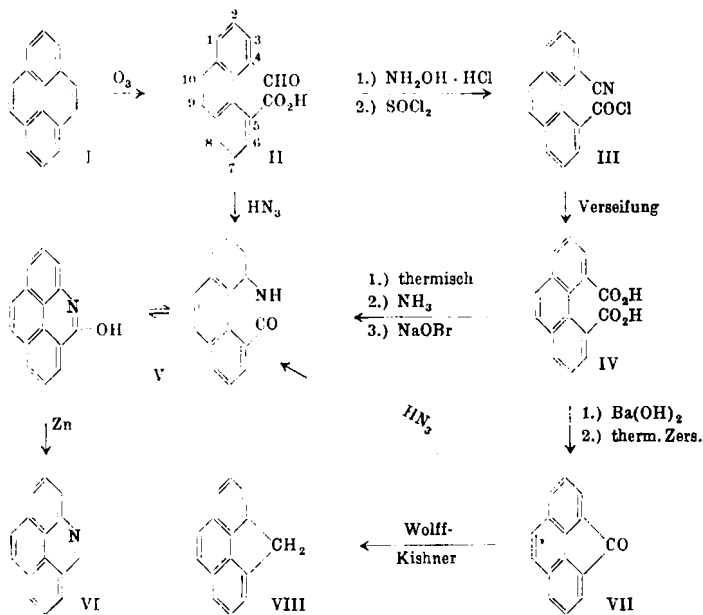
⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 276, 245 [1893].

Die Überführung des Phenanthrylen-(4.5)-ketons (VII) mittels Stickstoffwasserstoffsäure in das 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyren (V) wurde von Kruber und Oberkobusch¹⁾ beschrieben und diente zum Konstitutionsbeweis dieser neuen Verbindung. Das Keton VII gewann Kruber⁵⁾ durch Oxydation des aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Phenanthrylen-(4.5)-methans (VIII), welches von W. E. Bachmann und J. C. Sheehan⁶⁾ vom Acenaphthen ausgehend aufgebaut werden konnte.

Den dritten Weg zur Synthese des 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyrens (V) stellt schließlich die Umsetzung der Phenanthren-aldehyd-(4)-carbonsäure-(5) (II) selbst mit Stickstoffwasserstoffsäure dar. Die Reaktion ist so zu deuten, daß die Stufe der formylierten 4-Amino-phenanthren-carbonsäure-(5) durchlaufen wird.

Unabhängig von den Arbeiten von Kruber und Oberkobusch¹⁾ wurde die Zinkstaubdestillation des 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyrens (V) durchgeführt, die das 1-Aza-pyren (VI) liefert. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit den Angaben von J. W. Cook und W. H. S. Thomson⁷⁾ überein, denen die Synthese des 1-Aza-pyrens (VI) über die Stufe des formylierten 4-Amino-phenanthrens gelang.

Die erwähnte einfache Synthese des Phenanthrylen-(4.5)-ketons (VII) bietet die Möglichkeit, über wenige Stufen vom Pyren ausgehend das Phenanthrylen-(4.5)-methan (VIII) aufzubauen, das bei der Wolff-Kishner-Reduktion von VII entsteht.



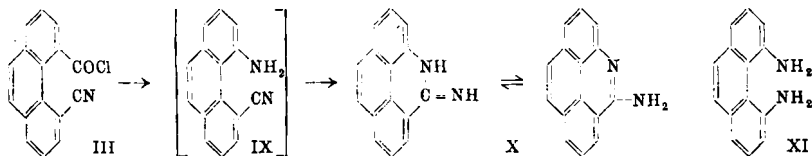
Für die Synthese des 4.5-Diamino-phenanthrens (XI) ist das 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyren (V) unbrauchbar, da es sich nicht zur 4-Amino-phenanthren-carbonsäure-(5) aufspalten läßt. Die Neigung zur Ringschlußbildung der funktionellen Gruppen in 4.5-Stellung des Phenanthrens ist äußerst stark und wie zwischen Amino- und Carboxygruppe auch zwischen Amino- und Cyangruppe zu beobachten. So liefert der verkürzte Curtiusche Abbau des 4-Cyan-phenanthren-carbonsäure-(5)-chlorids (III) das 2-Imino-1.2-dihydro-1-aza-pyren (X), tautomer mit 2-Amino-1-aza-pyren. Diese Reaktion läßt sich so deuten, daß sich das intermediär gebildete 4-Amino-5-cyan-phenanthren (IX) unter

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1000 [1934].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 204 [1941].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **1945**, 395.

Ringschlußbildung isomerisiert. Diese Ringschlußbildung findet ihr Vorbild in der Synthese des 2-Amino-chinolins aus Zimtsäurenitril⁸⁾ bei Einwirkung von alkoholischem Alkali.

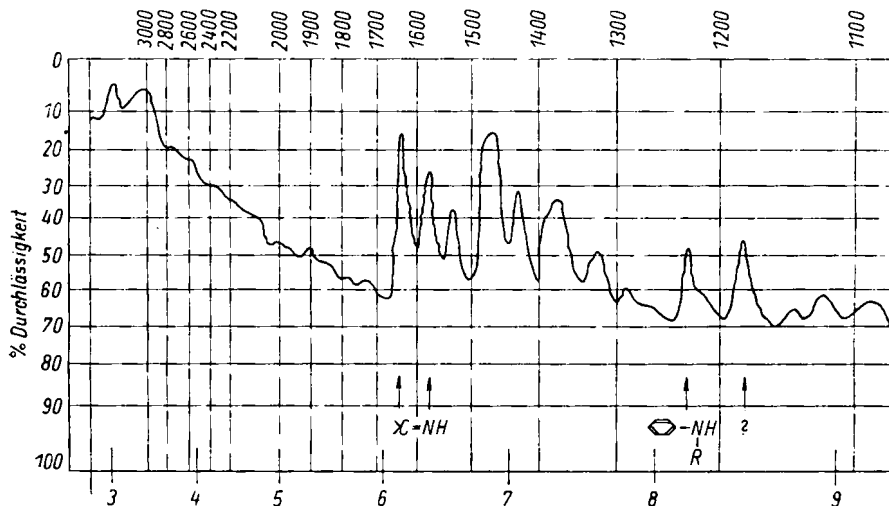


Eine Entscheidung, welche der beiden Verbindungen vorlag, das 4-Amino-5-cyanophenanthren (IX) oder sein ringgeschlossenes Isomerisierungsprodukt (X), wurde durch Aufnahme des Ultrarotspektrums (Abbild. 1) zugunsten des 2-Imino-1,2-dihydro-1-azapyrens (X) getroffen. Das Mißlingen der Überführung dieser Verbindung in eine kuppelungsfähige Diazo-Verbindung und ihre außerordentliche Stabilität gegenüber Mineralsäuren sprechen ebenfalls für X. Essigsäureanhydrid liefert ein Monoacetylprodukt.

Abschließend sei auf das Phenanthren-dicarbonsäure-(4,5)-imid hingewiesen, das im Verlauf weiterer Arbeiten sowohl durch Verseifung des 4-Cyanphenanthren-carbonsäure-(5)-chlorids (III) als auch durch Harnstoffschmelze des Phenanthren-dicarbonsäure-(4,5)-anhydrids gewonnen wurde. Beide Darstellungsweisen ließen auch die Bildung der isomeren 4-Cyanphenanthren-carbonsäure-(5) zu; das Ultrarotspektrum (Abbild. 2) entschied jedoch für die Konstitution des Phenanthren-dicarbonsäure-(4,5)-imids. Die geringe Methylierungsgeschwindigkeit mittels Diazomethans kann als chemischer Hinweis auf die Imidstruktur gewertet werden, da eine organische Säure rascher mittels Diazomethans verestert zu werden pflegt.

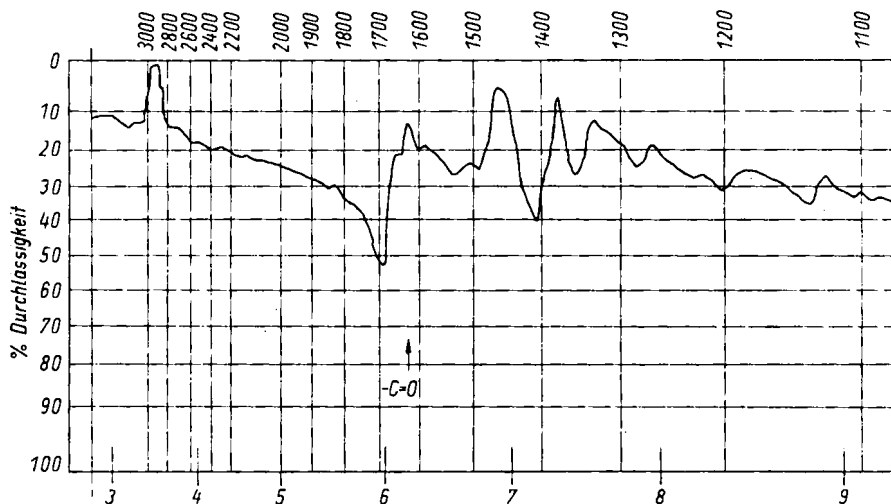
Ultrarotspektren

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Substanzen in Paraffin eingebettet; Schichtdicke 0.01 mm.



Abbild. 1. Ultrarotspektrum des Abbauprodukts von 4-Cyanphenanthren-carbonsäure-(5)-chlorids (III) (2-Imino-1,2-dihydro-1-azapyren, X) (vergl. S. 288 und 292)

⁸⁾ R. Pschorr, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1289 [1898].



Abbild. 2. Ultrarotspektrum des Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-imids
(vergl. S. 289 u. 293)

Für wertvolle Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit bin ich Hrn. Prof. Dr. R. Criegee zu tiefem Dank verpflichtet. Die Ultrarotspektren wurden von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen aufgenommen. Ich möchte den Farbenfabriken Bayer, insbesondere Hrn. Dr. W. Seidel, für das freundliche Entgegenkommen herzlich danken.

Beschreibung der Versuche

Oxim der Phenanthren-aldehyd-(4)-carbonsäure-(5): 25 g Phenanthren-aldehyd-(4)-carbonsäure-(5) (II) werden in einer Mischung von 250 ccm 2*n*NaOH und 200 ccm Wasser bei Siedehitze gelöst. Nach Zugabe einer gesätt. wäbr. Lösung von 8.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid hält man 1 Stde. auf 90–100°. Das Oxim wird in der Kälte durch Zugabe von 250 ccm 2*n*HCl gefällt und auf dem Tonteller getrocknet; Ausb. 26.5 g. Das blaßgelbe Oxim wurde stets in dieser nicht weiter gereinigten Form verwendet.

4-Cyan-phenanthren-carbonsäure-(5)-chlorid (III): 26.5 g des Oxims der Phenanthren-aldehyd-(4)-carbonsäure-(5) werden anteilweise in 200 ccm Thionylchlorid eingetragen. Unter stürmischer Reaktion wird Wasser abgespalten. Unter Normaldruck destilliert man das überschüss. Thionylchlorid ab, die letzten Reste anhaftenden Thionylchlorids entfernt man durch Anlegen eines Vakuums; Rohausb. 26.5 g. Zur Reindarstellung von III wurde das in derben Kristallen anfallende Produkt aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 18.5 g (70% d.Th.); Schmp. 220°.

$C_{16}H_9ONCl$ (265.7) Ber. C 72.33 H 3.04 O 6.02 N 5.27 Cl 13.34

Gef. C 71.83 H 3.41 O 6.3 N 5.34 Cl 13.1

Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5) (IV): 26.5 g des rohen 4-Cyan-phenanthren-carbonsäure-(5)-chlorids (III) werden mit einer Mischung von 110 ccm Wasser und 250 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Unter Rühren heizt man langsam an und

hält schließlich bei aufgesetztem Rückflußkühler $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 125–140°. Nach Erkalten verdünnt man mit Wasser auf etwa 800 ccm und saugt die gebildete Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5) ab. Nach Auswaschen mit Wasser wird in einer Mischung von 300 ccm $2n$ NaOH und 600–700 ccm Wasser gelöst und aus dem Filtrat die Dicarbonsäure IV durch Zusatz von 300 ccm $2n$ HCl gefällt. Der mit Wasser sorgfältig gewaschene Niederschlag wird bei 110° getrocknet; Rohausb. etwa 21 g. Am besten reinigt man die Dicarbonsäure über ihr Anhydrid, das durch Sublimation leicht gewonnen werden kann. Zur Analyse wurde unter starken Verlusten aus Dioxan umgefällt. Beim Erhitzen in der Capillare beginnt die Dicarbonsäure unter Wasserabgabe bei 260° zu schmelzen.

$C_{16}H_{10}O_4$ (266.2) Ber. C 72.17 H 3.79 O 24.04

Gef. C 72.27 H 3.91 O 23.9 Mol.-Gew. 264 (ber. aus d. S.Z.)

Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid: Unter Schmelzen spaltet IV Wasser ab, und man erhält als Sublimationsprodukt das Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid. Zur Darstellung größerer Mengen des Anhydrids erwies sich folgendes Verfahren als das bequemste:

Aus Reagenröhren von Jonaer Glas — Weite 4 cm, Länge 20–30 cm — sublimiert man bei Normaldruck je 3–4 g der Dicarbonsäure IV. Man korkt die Sublimationsröhren locker zu und stellt sie unter einer Neigung von 45° mit ihrem unteren Ende in ein Metallbad; Badtemp. 260–290°. 21 g Rohprodukt der Dicarbonsäure liefern 14 bis 15 g des Anhydrids (70–75% d.Th.). Durch einmaliges Umfällen aus Dioxan erhält man ein analysenreines Produkt; Nadeln vom Schmp. 260°.

$C_{16}H_8O_3$ (248.2) Ber. C 77.41 H 3.25 O 19.34 Gef. C 77.09 H 3.69 O 19.2

Phenanthren-carbonsäure-(4)-carbonsäure-(5)-amid: Zu einer Lösung von 3.4 g Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid in 100 ccm Dioxan läßt man bei Siedehitze 15 ccm einer wäßr. konz. Ammoniak-Lösung zufließen. Das Ammoniumsalz des Phenanthren-carbonsäure-(4)-carbonsäure-(5)-amids fällt in farblosen Kristallen aus. Man hält 10 Min. auf Siedetemperatur und läßt erkalten. Die Kristalle werden abgesaugt, in etwa 600 ccm dest. Wasser gelöst, und das Phenanthren-carbonsäure-(4)-carbonsäure-(5)-amid aus dem klaren Filtrat durch Ansäuern mit $2n$ HCl gefällt; Ausb. 3.2 g (87% d.Th.). Schmelzintervall 195–235° (wahrscheinlich bildet sich beim Schmelzen das Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-imid).

$C_{16}H_{11}O_3N$ (265.3) Ber. C 72.44 H 4.18 O 18.10 N 5.28

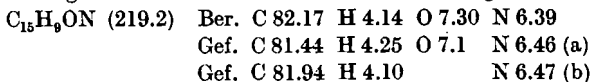
Gef. C 72.00 H 4.10 O 18.6 N 5.28

2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyren (V): a) 1.55 g des Halbamids der Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5) werden in 40 ccm $2n$ NaOH mit 17 ccm einer frisch hergestellten Natriumhypobromit-Lösung versetzt, die wie folgt bereitet wird: 3.5 g Natriumhydroxyd in Wasser gelöst werden mit 4 g Brom versetzt; hierauf wird mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich ein dicker, farbloser Brei, der mit 60 ccm Wasser verdünnt und $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt wird. Nach Erkalten leitet man bis zur Sättigung einen starken SO_2 -Strom ein. Der voluminöse Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Zur Analyse wurde zunächst aus Eisessig, dann aus Xylol, in dem V sehr schwer löslich ist, aber in feinen, farblosen Nadeln ausfällt, umkristallisiert. Unter den gewählten Arbeitsbedingungen ließ es sich nicht vermeiden, daß die Substanz Spuren von Brom enthielt, was man aus der positiven Beilsteinprobe und dem niedrigen Kohlenstoffwert ersehen kann. Immerhin verläuft der Hofmannsche Abbau so glatt, daß man leicht auf diesem Wege 50% d.Th. an praktisch reinem 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyren gewinnen kann; Schmp. > 340°.

b) 6 g Phenanthren-aldehyd-(4)-carbonsäure-(5) (II) werden bei Zimmertemperatur in 26 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Man überschichtet mit 100 ccm Chloroform und setzt unter Eiskühlung und starkem Turbinieren anteilweise 1.8 g nach Thiele⁹⁾

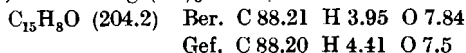
⁹⁾ J. Houben: „Die Methoden der organischen Chemie“ IV, 490 (3. Aufl. 1941).

bereitetes Natriumazid hinzu. Nach Beendigung der Gas-Entwicklung verdünnt man durch Zugabe von Eis und kaltem Wasser auf 400 ccm. Man destilliert das Chloroform ab und kocht 15 Min. unter Rückfluß. Nach Erkalten wird der farblose Niederschlag abgesaugt und aus höhersiedenden Pyridinbasen umgefällt; Ausb. 1.3 g (25% d. Th.). Eine weitere Untersuchung der Reaktion wurde bisher nicht durchgeführt.

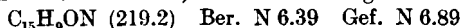


Phenanthrylen-(4.5)-keton-(VII): 5 g Phenanthren-dicarbon säure-(4.5) werden in der Wärme in 20 ccm 2*n* NaOH und 50 ccm Wasser gelöst und mit einer heißen wäßr. Lösung von 6 g Ba(OH)₂·8H₂O versetzt. Nach Erkalten wird das gut kristallisierte Bariumsalz der Dicarbon säure abgesaugt, sodann mit Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet.

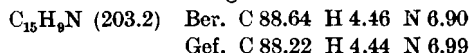
Zur Darstellung von VII wird das Bariumsalz der Phenanthren-dicarbon säure-(4.5) bei 12 Torr und einer Badtemp. 380–415° der trockenen Destillation unterworfen. Das Destillat erstarrt in Form gelber, gut ausgebildeter Kristalle. Neben VII enthält es etwas Phenanthren, welches mit wenigen ccm Äther ausgeschüttelt werden kann. Das gebildete Phenanthren wurde nach Reinigung durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Nach Umfällen aus Alkohol wird das Keton VII in Form langer, gelber Nadeln vom Schmp. 170° erhalten; Ausb. 1.8 g (47% d. Th.).



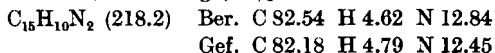
Oxim von VII: Durch 4stdg. Kochen von VII mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol i. Ggw. von Bariumcarbonat; aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 252°.



1-Aza-pyren (VI): Die Mischung von 0.5 g 2-Oxo-1.2-dihydro-1-aza-pyren (V) und 5 g Zinkstaub wird in ein einseitig zugeschmolzenes Jenaer-Glasrohr gefüllt und mit wenig Zinkstaub überschichtet. Aus dem waagrecht eingespannten Rohr destilliert man VI, indem man mit starker Flamme, vom geschlossenen Rohrende beginnend, den Zinkstaub auf Rotglut erhitzt. Das mit der Flamme vorgetriebene Destillat erstarrt bei Abkühlung an den Wänden des Rohres. Das waagerechte Einspannen des Rohres verhindert, daß nicht ungesetztes V durch Sublimation entweicht. Das durch Hochvak.-Sublimation bei 120–130° gereinigte Produkt hat blaßgelbe Farbe. Farbloses VI erhält man durch längeres Kochen mit Tierkohle in Cyclohexan unter erheblichen Verlusten durch Adsorption oder durch Reinigen der benzol. Lösung mittels Aluminiumoxyds. Ausb. 25 mg (6% d. Th.) an analysenreinem Produkt. Löslich in verd. Salzsäure mit grüner Fluoreszenz, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Benzol; Schmp. 157–159°. Die Eigenschaften von VI stimmen mit den Angaben von Cook und Thomson⁷⁾ überein.



2-Imino-1.2-dihydro-1-aza-pyren (X): 6.5 g 4-Cyan-phenanthren-carbon säure-(5)-chlorid(III) werden mit 3 g nach Thiele⁹⁾ vorbereitetem Natriumazid in 125 ccm feuchtem Dioxan am Rückflußkühler unter Turbinieren 3 Stdn. auf 90–100° gehalten. Man überführt in eine Porzellanschale, fügt 10 ccm konz. Salzsäure hinzu und dampft auf dem Wasserbade ein. Das dioxanfeuchte Produkt zieht man bei Siedehitze mit etwa 250 ccm Wasser aus und filtriert heiß von wenig Ungelöstem ab. Das noch warme Filtrat macht man durch Zugabe von 2*n* NaOH alkalisch, saugt das gefällte 2-Imino-1.2-dihydro-1-aza-pyren (X) ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Dioxan unter Zusatz von Tierkohle um; Nadeln vom Schmp. 237°. Die Lösung in Dioxan und Eisessig fluoresciert blau-violett; Ausb. 4 g (75% d. Th.).



Löst man X bei Siedehitze in möglichst wenig Dioxan, fügt das gleiche Vol. Essigsäureanhydrid hinzu, kocht rasch auf und läßt die klare Lösung erkalten, so fällt die Acetyl-Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 238° aus.

$C_{17}H_{12}ON_2$ (260.3) Ber. C 78.44 H 4.65 O 6.15 N 10.76
Gef. C 77.92 H 4.89 O 6.5 N 10.78

Phenanthrylen-(4.5)-methan (VIII): 220 mg Phenanthrylen-(4.5)-keton (VII), 0.3 ccm Hydrazinhydrat, 0.2 g Kaliumhydroxyd und 4 ccm Äthylenglykol werden langsam erwärmt und schließlich 10–15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es entsteht eine klare Lösung; VIII setzt sich im Rückflußkühler fest und wird von Zeit zu Zeit entfernt. Ein weiterer, geringer Teil von VIII wird anschließend mit Wasserdampf abgetrieben. Aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 114–115°; Ausb. 125 mg (60% d.Th.).

$C_{15}H_{10}$ (190.2) Ber. C 94.70 H 5.30
Gef. C 94.80, 94.51 H 5.50, 5.65

Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-imid: a) 3.2 g 4-Cyan-phenanthren-carbonsäure-(5)-chlorid (III) werden in 100 ccm Dioxan mit 10 ccm konz. Salzsäure 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf engt man bis zur beginnenden Kristallisation ein und reinigt durch Umfällen aus Dioxan oder Eisessig; Ausb. 2.1 g (70% d.Th.). Schmp. 240°.

$C_{18}H_9O_2N$ (247.2) Ber. C 77.72 H 3.67 O 12.94 N 5.67
Gef. C 77.43 H 3.63 O 13.2 N 5.56

b) Eine Mischung gleicher Gewichtsteile Harnstoff und Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid erhitzt man auf 180° zum Schmelzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und das wasserunlösliche Phenanthren-dicarbonsäureimid aus Eisessig umgefällt; Ausb. 90% d.Theorie.

N-Methyl-phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-imid: Die Umsetzung von Phenanthren-dicarbonsäure-(4.5)-imid in Dioxan mit überschüss. äther. Diazomethan-Lösung bei 25–30° geht langsam, aber glatt vonstatten; aus Dioxan Nadeln vom Schmp. 176°.

$C_{17}H_{11}O_2N$ (261.3) Ber. C 78.15 H 4.24 O 12.25 N 5.36
Gef. C 78.33 H 4.13 O 11.8 N 5.56