

Dianilid (Xb): 2.0 g (mehr als 0.02 Mol) Anilin in 150 ccm Nitrobenzol werden innerhalb von 1.5 Stdn. bei 180° mit 2.0 g (0.005 Mol) gepulvertem Xa versetzt und noch 4 Stdn. bei 180° gerührt. Nach Absaugen bei 110° wird mit heißem Nitrobenzol und Dimethylformamid gewaschen und getrocknet. Hellrosa Pulver, das bis 420° nicht schmilzt. Ausb. 75% d.Th.

In organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau. Zur Analyse gelangte ein Produkt, welches mehrfach mit Dimethylformamid ausgekocht war.

C₃₄H₂₀O₄N₂ (520.5) Ber. C 78.46 H 3.87 O 12.29 N 5.38

Gef. C 77.81 H 3.90 O 12.7 N 5.71

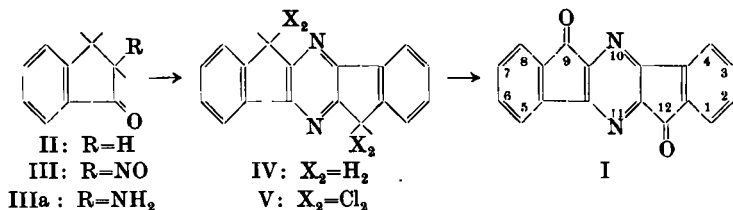
414. Friedrich Ebel und Werner Deuschel: 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion

[Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 29. September 1956)

Es werden 3 Verfahren zur Darstellung von 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I) (3'.3''-Dioxo-[diindeno-1'.2':2.3;1''.2'':5.6-pyrazin]), ausgehend von Indanon oder Benzoylessigsäure oder Propiophenon angegeben. Nitro-, Amino-, Brom- und Chlor-Derivate von I werden beschrieben.

Wie *trans*-Fluorenacendion¹⁾, so sollte auch ein *N*-heterocyclisches Diketon mit analoger Struktur verküppbar sein. Wir fanden im 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I) eine derartige Verbindung, deren Vorprodukt IV bereits beschrieben war²⁾.



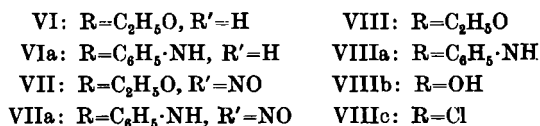
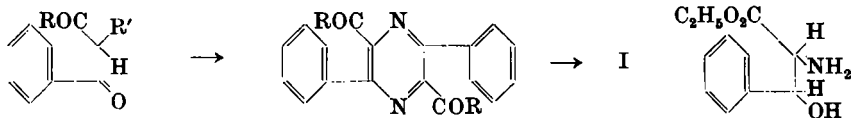
Bei dieser Synthese hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Nitroso-Verbindung III mit ammoniakalischer Dithionit-Lösung in einem Arbeitsgang durch Reduktion und Kondensation in das Diindeno-pyrazin (IV) überzuführen. Durch dessen Oxydation mit Dichromat-Eisessig ergibt sich Diaza-trans-fluorenacendion (I) in einer Ausbeute von 60% d. Th. aus Indanon (II). Die Isolierung des Amino-indanons IIIa ist ungünstig, da dieses nur als Salz beständig ist. Die Oxydation in siedendem Eisessig kann durch Tetrachlorierung des Pyrazins IV mit Sulfurylchlorid zu V und Verseifung von V mit Schwefelsäure umgegangen werden. Aber dann ergibt sich das Diketon I nur in 45% Gesamtausbeute.

¹⁾ Siehe F. Ebel u. W. Deuschel, Chem. Ber. 89, 2794 [1956], vorstehend.

²⁾ C. F. Winans u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 4167 [1933]; vergl. auch N. Levin, B. E. Graham u. H. G. Kolloff, J. org. Chemistry 9, 380 [1944].

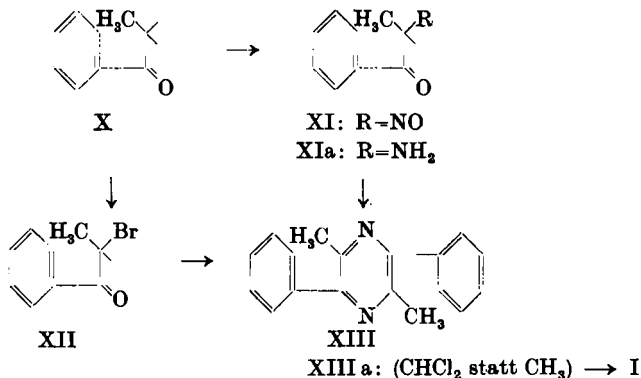
10.11-Diaza-trans-fluorencendion-(9.12) (I) bildet braun-violette Nadeln, die von alkalischem Dithionit kornblumenblau gelöst werden. Es kann auch aus Benzoylessigsäure und aus Propiophenon synthetisiert werden.

Es gelingt leicht, Benzoylessigester (VI) zu nitrosieren³⁾. Es war aber nicht möglich, durch Reduktion, sei es katalytisch mit Raney-Nickel⁴⁾ oder mit Zinn(II)-chlorid oder Dithionit, und anschließende Kondensation zum 2.5-Diphenyl-pyrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester (VIII) zu gelangen. In wäßriger Phase entsteht unter Verseifung und Decarboxylierung bestenfalls 2.5-Diphenyl-pyrazin⁵⁾ neben etwas Benzoesäure. Die katalytische Reduktion führt nur zu α -Amino- β -hydroxy- β -phenyl-propionsäureester (IX).



Erst als wir den Benzoylessigester in das Benzoylessigsäure-anilid (VIa) verwandelten, gelang es uns, das Diketon I auf dem Wege VIIa, VIIIa, b, c herzustellen. Die Gesamtausbeute betrug jedoch nur 25 % d. Th.

Ausgehend von Propiophenon (X), wurde von Gabriel⁶⁾ über die Nitroso-Verbindung XI und Amino-Verbindung XIa sowie von Collet und Schmidt⁷⁾ über Brompropiophenon (XII) 2.5-Diphenyl-3.6-dimethyl-pyrazin (XIII) erhalten. Es gelang uns, den Diaza-kohlenwasserstoff XIII auf beiden Wegen in einer Gesamtausbeute von 45–50 % d. Th. aus Propiophenon herzustellen.



³⁾ A. Wahl, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 465 [1907].

⁴⁾ W. A. Bolhofer, J. Amer. chem. Soc. 75, 4469 [1953]; I. Elphimoff-Felkin u. H. Felkin, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. T. 232, 241 [1951].

⁵⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1133 [1908].

⁶⁾ l. c.⁵⁾, S. 1146.

⁷⁾ A. Collet, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 70 [1897]; Chr. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 3253 [1889].

Die Oxydation der Methylgruppen in XIII führt zu teilweiser oder vollständiger Decarboxylierung der Dicarbonsäure VIII b. Die Überführung von XIII in Diaza-*trans*-fluorenacendion (I) gelang jedoch über die Bis-dichlormethyl-Verbindung XIIIa, welche sich in einem Arbeitsgang mit Schwefelsäure und Luft ringschließen, verseifen und oxydieren ließ. Das so hergestellte Diketon I wird dabei in einer Gesamtausbeute von 12–14 % d. Th. aus Propiophenon (X) erhalten.

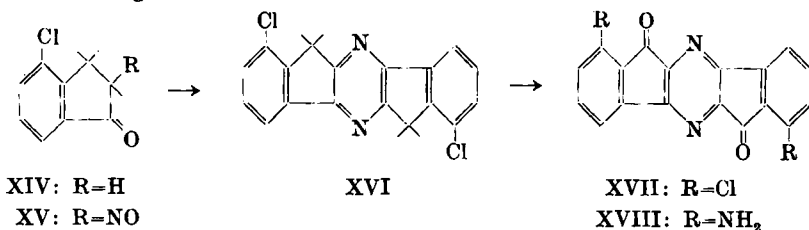
Nitro-diaza-*trans*-fluorenacendione: Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus Diaza-*trans*-fluorenacendion (I) eine Mononitro- und eine Dinitro-Verbindung. Eine weitere Nitrierung konnten wir nicht feststellen. Wahrscheinlich erfolgt auch hier der Eintritt der Nitrogruppen wie beim *trans*-Fluorenacendion¹⁾ in 2.7-Stellung. Bemerkenswert ist, daß diese Nitroverbindungen in Natronlauge löslich sind.

Durch Natriumsulfid-Reduktion wird aus der Mononitro-Verbindung das olivbraune Amino-diaza-fluorenacendion, aus dem Dinitroderivat ein olivgrünes Diamin erhalten. Aus den Aminen konnten die Benzoylamino-Verbindungen erhalten werden. Sowohl die Monoamino- als auch die Diamino-Verbindung sowie ihre Benzoylderivate sind verküpfbar – das Bisbenzoylamino-Derivat allerdings nur zu einem schwer löslichen Kúpensalz – und ziehen aus der Kúpe mit mäßiger bis schlechter Affinität auf Baumwolle.

Dibrom- und Dichlor-diaza-*trans*-fluorenacendion: Durch Bromierung des Diketons I in der Aluminium-Natriumchlorid-Schmelze bei 100° gelang es, annähernd 2 Atome Brom in das Molekül einzuführen. Dibrom-diaza-fluorenacendion ist orangefarben und liefert ein blaues, schwerlösliches Kúpensalz. Seine Struktur entspricht vermutlich der des Dinitroderivats.

Beim Versuch, nieder oder höher bromierte Verbindungen herzustellen, oder bei der Chlorierung, wurden schwer trennbare Gemische erhalten.

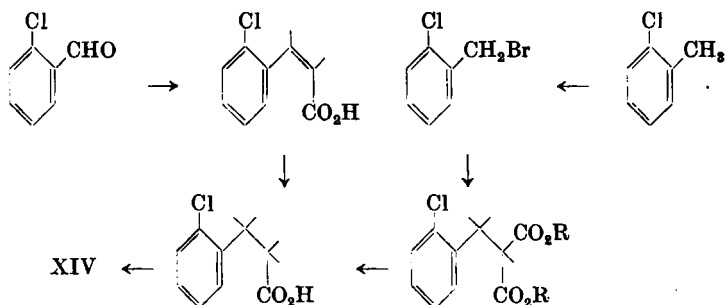
Auf folgendem Weg haben wir auch 1.8-Derivate des 10.11-Diaza-fluorenacendions hergestellt:



Das hierfür erforderliche 4-Chlor-indanon-(1) (XIV) wurde nach R. A. Barnes und L. Gordon⁸⁾ aus *o*-Chlor-toluol und nach L. F. Fieser und E. B. Hershberg⁹⁾ aus *o*-Chlor-benzaldehyd gewonnen (s. S. 2802).

Von den Arbeitsvorschriften konnte die Reduktion der Chlorzimtsäure und der Ringschluß des Chlor-hydrozimtsäurechlorids verbessert¹⁾ werden. Auf beiden Wegen ergab sich das Chlorindanon (XIV) in einer Ausbeute von 50–55 % d.Th.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 2644 [1949]. ⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 59, 396 [1937].



Das orangefarbene 1.8-Dichlor-diaza-trans-fluorencendion (XVII) gibt ein blaues, schwerlösliches Kùpensalz. Seine Überföhrung in das Diamin XVIII durch Umsetzung mit Ammoniak unter Druck oder über das *p*-Toluolsulfamid gelang nur mit 10% Ausbeute. 1.8-Diamino-diaza-trans-fluorencendion (XVIII) ist violettrot und geht in alkalischem Dithionit mit kornblumenblauer Farbe in Lösung. Seine orangefarbene Dibenzoylverbindung gibt ein blaues, unlösliches Kùpensalz.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

10.11-Diaza-trans-fluorencendion (I) aus Indanon-(1) (II)

2-Nitroso-indanon-(1) (III): 132 g (1 Mol) Indanon-(1) (II) werden in 1.35 l Benzol bei 40° unter Einleiten von Chlorwasserstoff mit 140 g (1.2 Mol) Amylnitrit innerhalb von 4–5 Stdn. versetzt. Man röhrt über Nacht bei Raumtemperatur und saugt kalt ab. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 200–202° (Zers.). Ausb. 85% d.Th.; 2mal aus Äthanol kristallisiert und bei 120–130°/0.005 Torr sublimiert: Farbloses Kristallpulver, Schmp. 205–207° (Zers. ab 203°).

$C_9H_7O_2N$ (161.2) Ber. C 67.07 H 4.38 N 8.69 Gef. C 67.15 H 4.57 N 8.09

2-Amino-indanon-(1)-hydrochlorid (IIIa): 161 g (1 Mol) III werden bei Raumtemperatur in 700 ccm konz. Salzsäure und 416 g (2.2 Mol) Zinn(II)-chlorid portionsweise eingetragen. Zum Schluß wird 10 Min. auf 95° erhitzt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und i. Vak. eingedampft: Fast farblose Kristalle, Schmp. 238–242°. Ausb. 90% d.Th. Die Substanz läßt sich nur schlecht aus Äthanol umkristallisieren. Man kann das Nitrosoindanon auch katalytisch hydrieren. Doch geht dann die Reduktion leicht bis zum 2-Amino-indanol-(1) weiter.

Diindeno-1'.2'.2.3;1''.2'':5.6-pyrazin (IV)

a) Aus dem Amino-hydrochlorid IIIa: 18.35 g (0.1 Mol) IIIa werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit 75 ccm Dimethylformamid im Stickstoff-Strom so erhitzt, daß das Methanol in 3–4 Stdn. abdestilliert. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß läßt man über Nacht stehen. Dabei scheiden sich gelbbraune Nadeln vom Schmp. 268–271° aus. Ausb. 35–45% d.Th. Aus Dimethylformamid und Cyclohexanol umkristallisiert und bei 190–200°/0.005 Torr sublimiert: Farblose Nadeln, Schmp. 275–277° (unter Braunfärbung). Konz. Schwefelsäure löst mit orangefarbener Farbe. In konz. Salzsäure nur wenig mit gelber Farbe löslich.

$C_{18}H_{12}N_2$ (256.3) Ber. C 84.35 H 4.72 N 10.93 Gef. C 84.45 H 4.85 N 10.28

Besser ist es, wenn man IIIa mit alkoholisch-wäßriger Ammoniaklösung in Gegenwart von 10 Mol% Dithionit zersetzt, wie dies im folgenden beim Nitroso-indanon (III) beschrieben ist. Die Ausb. steigt dann auf 70% d.Th.

¹⁰⁾ Die Schmp. sind nicht korrigiert. Zur Analyse wurden die Substanzen 4 Stdn. bei 110°/0.005 Torr getrocknet.

b) Aus 2-Nitroso-indanon-(1) (III): 16.1 g (0.01 Mol) III, 200 ccm 12.5-proz. Ammoniaklösung, 100 ccm Äthanol und 63 g (0.3 Mol) Dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann siedend mit 100 ccm Wasser versetzt. Nach 16 Stdn. rückfließendem Kochen wird der gelbe Niederschlag abgesaugt: Farblose Kristalle, Schmp. 238–242°. Ausb. 90% d.Th. Dieses Rohprodukt IV kann direkt zu I oxydiert werden.

10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I): 25.6 g (0.1 Mol) IV werden fein gepulvert in 500 ccm Eisessig mit 75 g (0.25 Mol) Natriumdichromat 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es lassen sich braunviolette Nadeln vom Schmp. 400° absaugen. Ausb. 80–90% d.Th.; 2mal aus Nitrobenzol kristallisiert und bei 260–270°/0.005 Torr sublimiert: Braunviolette Nadelchen, Schmp. 398–399°. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau. Hochsiedende organische Lösungsmittel lösen mit oranger Farbe.

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (284.3) Ber. C 76.10 H 2.84 N 9.86 Gef. C 76.27 H 2.92 N 9.56

Bisphenylhydrazon von I: In Isoamylalkohol hergestellt und aus Benzonitril kristallisiert: Rote Nadelchen, Schmp. 333–334° (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_6$ (464.5) Ber. C 77.55 H 4.34 N 18.09 Gef. C 77.36 H 4.49 N 18.14

Die Oxydation von IV mit Chromsäure/Schwefelsäure ist nicht vorteilhaft. Brauchbare Ergebnisse wurden jedoch auch mit Natriumchlorat in wäßriger Schwefelsäure/Essigsäure¹¹⁾ oder durch Tetrachlorierung von IV und Verseifung erzielt.

9.9.12.12-Tetrachlor-diaza-trans-fluorenacen (V): 25.6 g (0.1 Mol) IV in 1.5 l Nitrobenzol werden bei 60–70° mit 81 g (0.6 Mol) Sulfurylchlorid in 250 ccm Nitrobenzol innerhalb von 2 Stdn. versetzt. Nach 4stdg. Rühren auf dem siedenden Wasserbad wird auf Eis gegeben und das Nitrobenzol durch Wasserdampf vertrieben. Es ergibt sich ein gelb-braunes Pulver vom Schmp. 240–245° (Zers.). Ausb. 90–95% d.Th.; 2mal aus Xylol kristallisiert und bei 180–200°/0.005 Torr sublimiert: Gelbe Nadeln, Schmp. 278–279° (Zers.). In konz. Schwefelsäure kirschrot löslich. Aus der Lösung entwickelt sich beim Erwärmen Salzsäure. Die Ausfällung ist danach braun und küpt blau.

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_4$ (394.1) Ber. N 7.10 Cl 35.91 Gef. N 7.07 Cl 34.8

10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I): Die Lösung von 39.4 g (0.1 Mol) V in 500 g konz. Schwefelsäure wird unter Überleiten von Stickstoff 10 Stdn. auf 75° und 2 Stdn. auf 95° erhitzt. Bei 35° mit 350 g Wasser versetzt, fällt ein brauner Niederschlag, der mit Carbonatlösung heiß extrahiert wird. Das erhaltene braune Pulver schmilzt bei 394 bis 398° (Zers.). Ausb. 60% d.Th. Die durch Kristallisation aus Nitrobenzol erhaltenen braun-violetten Nadeln vom Schmp. 400° (Zers.) ergeben keine Depression mit dem aus IV erhaltenen Diaza-trans-fluorenacendion (I).

Diaza-trans-fluorenacendion (I) aus Benzoylessigsäure-anilid (VIa)

α -Nitroso-benzoylessigsäure-anilid (VIIa): 23.9 g (0.1 Mol) Benzoylessigsäure-anilid (VIa)¹²⁾, in 200 g Eisessig gelöst, werden auf 0–5° gekühlt und mit 7.25 g (0.105 Mol) Natriumnitrit in 50 ccm Wasser innerhalb von 2 Stdn. versetzt. Man rührt noch 1 Stde. bei dieser Temperatur und läßt am besten über Nacht auftauen. Vor dem Absaugen wird 2 Stdn. mit Eiswasser gekühlt und nachher mit kalter 50-proz. Essigsäure gewaschen. Das schwach gelbliche Pulver schmilzt bei 176–177° (Zers.). Ausb. 90–95% d.Th.; 2mal aus Butanol: Farblose Nadeln, Schmp. 184–185°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (268.3) Ber. C 67.16 H 4.51 N 10.47 Gef. C 66.55 H 4.80 N 10.61

2.5-Diphenyl-pyrazin-dicarbonensäure-(3.6)-dianilid (VIIIa): 26.8 g (0.1 Mol) VIIa, 150 ccm 12.5-proz. Ammoniaklösung, 50 ccm Äthanol und 63 g (0.3 Mol) Dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Kalt abgesaugt, ergibt sich ein gelbes Pulver, das ab 240° schmilzt. Ausb. 60–65% d.Th. Das Rohprodukt wird in der gleichen Menge Nitrobenzol 1 Stde. gekocht. Man erhält dann farblose Nadelchen vom Schmp. 298–300° in 35% Ausb.; aus Nitrobenzol: Farblose Nadeln, Schmp. 301–303°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ (470.5) Ber. C 76.58 H 4.71 N 11.91 Gef. C 75.90 H 4.68 N 11.69

¹¹⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 554 [1950].

¹²⁾ Org. Syntheses 25, 7 [1945].

2.5-Diphenyl-pyrazin-dicarbonensäure-(3.6) (VIIIb)¹³: 23.5 g (0.05 Mol) VIIIa werden mit 450 g Äthylenglykol und 50 g Kaliumhydroxyd 20 Stdn. gekocht. Die fast klare Lösung wird in Wasser gegossen, über Kohle filtriert und die Säure mit Salzsäure kongosauer als farbloses Pulver vom Schmp. 175° (Zers.) gefällt. Ausb. 68.5% d.Th.; 2mal aus wäBr. Methanol: Farblose Nadeln, Schmp. 185–186° (Zers.).

$C_{18}H_{12}O_4N_2$ (320.3) Ber. C 67.50 H 3.78 N 8.75 Gef. C 68.13 H 4.12 N 9.11

Die Verseifung, mit 20-proz. wäBr. Natronlauge im Autoklaven bei 200° durchgeführt, führt zu einem weniger reinen Produkt.

Dichlorid VIIIf: 16 g (0.05 Mol) VIIIb werden mit 150 ccm Thionylchlorid in 150 ccm Xylol in das Säurechlorid umgewandelt. Nach Vertreiben des Thionylchlorids wird heiß über Tierkohle filtriert und kalt abgesaugt. Ausb. 53% d.Th.; aus Xylol gelbe Nadeln, Schmp. 174–175°.

$C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$ (357.2) Ber. Cl 19.85 Gef. Cl 19.6

Aus dem Dichlorid erhält man mit Anilin wieder das Dianilid (VIIIa) vom Schmp. 301–302°.

10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I): Zu einer homogenen Schmelze, hergestellt aus 100 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 20 g Natriumformiat bei 70–80°, gibt man bei 60–70° 7.15 g (0.02 Mol) VIIIf und rührt 1 Stde. bei 100°. Man zerlegt die Schmelze noch warm durch Aufgießen auf Eis-Salzsäure und extrahiert den abgesaugten, braunen Niederschlag mit heißer Natriumcarbonatlösung. Es bleibt ein braunes Pulver übrig, das ab 340° schmilzt. Ausb. 90% d.Th. Aus Nitrobenzol kristallisieren braunviolette Nadeln vom Schmp. 385° (Zers.), die mit dem oben beschriebenen Diaza-trans-fluorenacendion (I) identisch sind.

Diaza-trans-fluorenacendion (I) aus Propiophenon (X)

α -Nitroso-propiophenon (XI) erhält man nach l. c.¹¹), S. 363, mit über 90% Ausb., wenn man zur Durchführung der Nitrosierung die doppelte Zeit aufwendet.

α -Amino-propiophenon-hydrochlorid (XIa): Aus XI mit Zinn(II)-chlorid wie bei 2-Amino-indanon-(1)-hydrochlorid (IIIa): Fast farblose Kristalle, Schmp. 188 bis 190° (Zers.). Ausb. 67% d.Th.

2.5-Diphenyl-3.6-dimethyl-pyrazin (XIII)

a) Aus α -Amino-propiophenon (XIa): Die Lösung von 9.2 g (0.05 Mol) XIa in 50 ccm Wasser versetzt man bei 50° mit 50 ccm 25-proz. Ammoniaklösung, rührt 24 Stdn. bei Raumtemperatur und erhitzt 4 Stdn. auf 95°. Die halb feste Masse wird in Benzol aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet, über Kohle filtriert und eingedampft. Man bringt durch Aufspritzen von Methanol zur Kristallisation und saugt ab. Fast farblose Nadeln, Schmp. 125–126°. Ausb. 44% d.Th.

b) Aus α -Nitroso-propiophenon (XI): Wie weiter oben beim Diaza-trans-fluorenacendion (I) aus III. Gleiche Aufarbeitung wie unter a): Gelbliche Kristalle, Schmp. 110–115°. Ausb. 50% d.Th.; 2mal aus Butanol: Farblose Prismen, Schmp. 127 bis 128°, die in konz. Salzsäure beim Erwärmen vollständig löslich sind.

$C_{18}H_{16}N_2$ (260.3) Ber. C 83.04 H 6.19 N 10.75 Gef. C 82.94 H 6.05 N 10.55

α -Brom-propiophenon (XII)¹⁴): 134 g (1 Mol) Propiophenon (X) in 150 ccm Eisessig werden bei 25–30° mit 160 g (1 Mol) Brom in 50 ccm Eisessig behandelt. Nach Beendigung der Bromwasserstoff-Entwicklung wird i. Vak. über eine kleine Kolonne destilliert. Sdp.₁₀ 126–128°, schwach gelbliches Öl, welches die Schleimhäute sehr stark reizt. Ausb. 90% d.Th.

2.5-Diphenyl-3.6-dimethyl-pyrazin (XIII)⁷): Durch eine Lösung von 21.5 g (0.1 Mol) XII in 50 ccm Butanol wird zunächst bei 25° während 3 Stdn. ein trockener Ammoniak-Strom geleitet. Dann erhöht man die Temperatur unter weiterem Einleiten

¹³) Vergl. A. Kolb, Liebigs Ann. Chem. 291, 278 [1896].

¹⁴) O. Pampel u. G. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2897 [1886].

von Ammoniak innerhalb von 4 Stdn. bis zum Sieden. Nach 1stdg. Kochen saugt man vom Ammoniumbromid heiß ab, wäscht mit Butanol und dampft die Filtrate ein. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 126–128°, die identisch sind mit XIII aus den obigen Versuchen. Ausb. 55% d.Th.

2.5-Diphenyl-3,6-bis-dichlormethyl-pyrazin (XIIIa): 13 g (0.05 Mol) XIII in 500 ccm Nitrobenzol werden bei 60–70° während 1 Stde. mit 55 g (0.4 Mol) Sulfurylchlorid in 250 ccm Nitrobenzol versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung noch 4 Stdn. bei 95° und gießt sie auf Eiswasser. Nach Abblasen des Nitrobenzols mit Wasserdampf wird eine gelb-braune Kristallmasse erhalten, Schmp. 237–245°. Ausb. 70% d.Th.; 2mal aus Dimethylformamid kristallisiert und bei 180–190°/0.005 Torr sublimiert: Farblose Nadeln, Schmp. 261–262°. Konz. Schwefelsäure löst mit orange-roter Farbe. Diese schlägt beim Erwärmen unter Chlorwasserstoff-Entwicklung in Dunkelrot um. Die braune Ausfällung davon kühlt rein blau.

$C_{18}H_{12}N_2Cl_4$ (398.1) Ber. N 7.04 Cl 35.63 Gef. N 7.27 Cl 35.0

XIIIa erhält man auch durch Chlorieren von XIII in Trichlorbenzol bei 175–200°.

10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I): 10 g (0.025 Mol) XIIIa werden in 200 g konz. Schwefelsäure unter Überleiten von Luft 4 Stdn. bei 95–100° und 1 Stde. bei 110° gehalten. Nach Abkühlen der dunkelroten Lösung auf 40° läßt sich mit 90 g Wasser bei 45–50° ein brauner Niederschlag fällen. Abgesaugt und mit Natriumcarbonatlösung heiß extrahiert, ergibt sich ein braunes Pulver, das ab 360° schmilzt. Ausb. 35 bis 40% d.Th. Nach Kristallisation aus Nitrobenzol braun-violette Nadeln, Schmp. 395 bis 400° (Zers.). Sie sind identisch mit I aus den obigen Versuchen.

Substitutionsprodukte von Diaza-trans-fluorenacendion

Nitro-diaza-trans-fluorenacendion: 28.4 g (0.1 Mol) I werden in 1 kg konz. Schwefelsäure gelöst und bei 20–25° innerhalb von 6 Stdn. mit 11 g (0.11 Mol) Kaliumnitrat versetzt. Man rührt 48 Stdn. bei Raumtemperatur und fällt die Nitroverbindung bei 25–30° mit 500 g Wasser. Abgesaugt, gewaschen und getrocknet, ergibt sich ein braunes Pulver vom Schmp. 330–335°. Ausb. 90% d.Th.; 2mal aus Dimethylformamid: Braune Nadelchen oder kupferglänzende Blättchen, Schmp. 337–338°. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau. Alkalihydroxyde lösen mit gelb-brauner Farbe besonders beim Erwärmen. Leicht löslich in Nitrobenzol und Dimethylformamid. Der Nitrokörper kann bei 240°/0.005 Torr unzersetzt sublimiert werden. Er läßt sich in Dimethylformamid an Aluminiumoxyd chromatographieren.

$C_{18}H_8O_4N_3$ (329.3) Ber. C 65.66 H 2.14 N 12.77 Gef. C 65.18 H 2.36 N 12.79

Dinitro-diaza-trans-fluorenacendion: 28.4 g (0.1 Mol) I werden wie oben während 2 Stdn. mit 22 g (0.22 Mol) Kaliumnitrat bei 50° nitriert, 6 Stdn. bei 50° gerührt und mit 350 g Wasser ausgefällt. Gelb-braunes Pulver, Zers. gegen 400°. Ausb. 85% d.Th.; 2mal aus Dimethylformamid: Braune Nadeln und Rhomboeder oder kupferglänzende Blättchen, Zers. ab 375°. Konz. Schwefelsäure löst orange-gelb. Küpe: blau. Ebenfalls löslich in Alkalihydroxyden, weniger gut in Nitrobenzol, besser in Dimethylformamid. Der Dinitrokörper kann bei 260–270°/0.005 Torr unzersetzt sublimiert werden. Er läßt sich wie die Mononitroverbindung chromatographieren.

$C_{18}H_8O_6N_4$ (374.3) Ber. C 57.75 H 1.65 N 14.97 Gef. C 57.62 H 1.97 N 14.60

Amino-diaza-trans-fluorenacendion: 33 g (0.1 Mol) Mononitroderivat, 120 g (0.5 Mol) Natriumsulfid und 1.25 l Wasser werden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. In die blaue Reaktionsmischung wird bei 60° so lange Luft eingeblasen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Abgesaugt, gewaschen und getrocknet, ergibt sich ein braunes Pulver, das sich über 400° zersetzt. Ausb. 95% d.Th.; 2mal aus Nitrobenzol: Olivbraune Nadelchen, die bis 400° noch nicht geschmolzen sind. Konz. Schwefelsäure löst rot. Küpe: blau, Färbung auf Cellulose: gelb-braun.

$C_{18}H_8O_2N_3$ (299.3) Ber. C 72.23 H 3.03 N 14.04 Gef. C 70.58 H 3.35 N 13.75

Benzoylamino-Verbindung: 3 g (0.01 Mol) feinst gepulvertes Monoamino-derivat, 1.5 g (0.011 Mol) Benzoylchlorid und 0.85 g (0.011 Mol) getrocknetes Pyri-

din werden in 150 ccm Nitrobenzol 7 Stdn. bei 180° und 1 Stde. bei 200° gerührt. Durch Absaugen in der Wärme erhält man 3.1 g eines braunen Kristallpulvers; 2mal aus viel Nitrobenzol: Braune Kristalle, die sich ab 270° zersetzen. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe. Küpe: blau, Färbung auf Cellulose ganz schwach gelb-braun.

$C_{25}H_{13}O_3N_3$ (403.4) Ber. C 74.43 H 3.25 N 10.42 Gef. C 73.94 H 3.54 N 10.22

Diamino-diaza-trans-fluorenacendion wird analog dem Monoaminoderivat dargestellt. Ausb. 95% d.Th.; 2mal aus Dimethylformamid: Olivgrüne Nadeln, die bis 400° noch nicht geschmolzen sind. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau, Färbung auf Cellulose: braun-gelb. In organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die Monoamino-Verbindung.

$C_{18}H_{10}O_2N_4$ (314.3) Ber. C 68.78 H 3.21 N 17.83 Gef. C 67.70 H 3.62 N 17.20

Bisbenzoylamino-Verbindung wird analog der Monobenzoylamino-Verbindung erhalten. 4.5 g rotbraunes, kristallines Pulver. 2mal mit Nitrobenzol ausgekocht: Rotbraunes, kristallines Pulver. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe. In der Küpe bildet sich ein blaues, schwerlösliches Kupensalz.

$C_{32}H_{16}O_4N_4$ (522.5) Ber. C 73.55 H 3.47 N 10.72 Gef. C 73.11 H 3.90 N 10.98

Dibrom-diaza-trans-fluorenacendion: Man stellt aus 200 g wasserfreiem Aluminiumchlorid durch Eintragen einer Mischung aus 12.4 g Natriumchlorid, 9 g Kaliumchlorid und 3.4 g Natriumfluorid bei 100° eine homogene Schmelze her. Darin werden bei 100° 7 g (0.025 Mol) I gelöst. Man läßt dann in 5 Stdn. bei 100° 8.8 g (0.055 Mol) Brom zutropfen und rührt noch 1 Stde. bei dieser Temperatur. Durch Zerlegen mit Eis-Salzsäure erhält man ein braunes Pulver, das bis 400° nicht schmilzt. Dieses wird in 175 g konz. Schwefelsäure gelöst und bei 25–30° mit 45 g Wasser versetzt. Nach Absaugen und Waschen des Niederschlages mit 60-proz. Schwefelsäure und Wasser ergibt sich getrocknet ein gelb-braunes Pulver. Ausb. 86% d. Th.; 2mal aus Nitrobenzol kristallisiert und bei 300–310°/0.005 Torr sublimiert: Orangerotes Kristallpulver, das bis 400° nicht schmilzt. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Das blaue Kupensalz ist schwer löslich.

$C_{18}H_6O_2N_2Br_2$ (442.1) Ber. Br 36.15 Gef. Br 33.6 Cl 3.8

1.8-Dichlor-diaza-trans-fluorenacendion (XVII)

2-Chlor-hydrozimtsäure: 182 g (1 Mol) 2-Chlor-zimtsäure¹⁵⁾ und 50 g Raney-Nickel werden in 1.25 l Butanol im Rührautoklaven bei 100 at Wasserstoff-Anfangsdruck 1 Stde. bei 80° gehalten. Die Aufarbeitung geschieht durch Absaugen, Eindampfen des Filtrates und Umfällen. Nötigenfalls muß entstandener Chlorhydrozimtsäureester verseift werden. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 94–96°. Ausb. 70–75% d.Th. Das Säurechlorid vom Sdp.₁₂ 126–128° wird mit der gleichen Gewichtsmenge Thionylchlorid in 85–90% Ausb. erhalten.

4-Chlor-indanon-(1) (XIV): 203 g (1 Mol) 2-Chlor-hydrozimtsäure-chlorid läßt man bei 60° innerhalb von 4–5 Stdn. in eine Schmelze von 750 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 250 g Harnstoff (hergestellt durch langsames Eintragen vom Harnstoff bei 70–80°) eintropfen. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei 60° hat die Chlorwasserstoff-Entwicklung deutlich nachgelassen. Die Schmelze wird noch warm auf Eis-Salzsäure gegossen und der gelbliche Niederschlag abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Das gelbliche Pulver schmilzt bei 92–94°. Die Destillation bei 126°/7 Torr liefert farblose Kristalle vom Schmp. 93–95°. Ausb. 85–90% d.Th.

2-Nitroso-4-chlor-indanon-(1) (XV): Aus XIV genau wie beim 2-Nitroso-indanon-(1) (III). Fast farblose Nadeln, Schmp. 202–204° (Zers.). Ausb. 75% d.Th. Aus Äthanol kristallisiert und bei 125–130°/0.005 Torr sublimiert: Farblose Nadelchen, Schmp. 204–208° (Zers.).

$C_9H_6O_2NCl$ (195.6) Ber. C 55.28 H 3.09 N 7.16 Gef. C 55.12 H 3.27 N 7.08

1.8-Dichlor-diaza-trans-fluorenen (XVI): 195 g (1 Mol) XV, 2 l 12.5-proz. Ammoniaklösung, 1 l Äthanol und 630 g (3 Mol) Dithionit werden in 4 Stdn. auf Siedetemperatur erwärmt und 5 Stdn. rückfließend gekocht. Der orangerote Niederschlag

¹⁵⁾ Zu 75–77% erhalten nach I. c.⁹⁾

wird nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt, getrocknet und in der doppelten Menge Nitrobenzol 15 Min. aufgekocht. Grünlich-gelbe Nadelchen vom Schmp. 326–329°. Ausb. 90% d.Th.; aus Phthalsäure-diäthylester kristallisiert und bei 210°/0.005 Torr sublimiert: Gelblich-grüne Nadelchen, Schmp. 327–329°. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

$C_{18}H_{10}N_2Cl_2$ (325.2) Ber. C 66.46 H 3.10 N 8.61 Gef. C 66.46 H 3.14 N 8.69

XVI wird auch erhalten, wenn man 2-Nitroso-4-chlor-indanon-(1) XV mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure, wie ganz oben bei IIIa beschrieben, zum 2-Amino-4-chlor-indanon-(1)-hydrochlorid (farblose Nadeln, Zers.-P. 220°, Ausb. 55% d.Th.) reduziert und dieses mit Dimethylformamid-Methanol wie bei IV unter a) zersetzt (Ausb. 65% d.Th.).

1.8-Dichlor-diaza-*trans*-fluorenacendion (XVII): 32.5 g (0.1 Mol) XVI werden durch Lösen in 750 g konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Eis feinst verteilt und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und Eisessig mit 75 g (0.25 Mol) Natriumdichromat in 3 l Eisessig 36 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wird ein orangefarbenes, kristallines Pulver erhalten, welches bis 420° nicht schmilzt. Ausb. 90% d.Th. Zur Analyse wurde durch Aufkochen in Dichloressigsäure gereinigt und 2 mal bei 290–300°/0.005 Torr sublimiert: Orangerotes Kristallpulver, das bis 420° nicht schmilzt. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. In der Küpe bildet sich ein schwer lösliches, blaues Kupensalz.

$C_{18}H_8O_2N_2Cl_2$ (353.2) Ber. C 61.21 H 1.71 Cl 20.08 Gef. C 61.28 H 2.74 Cl 20.0

1.8-Diamino-diaza-*trans*-fluorenacendion (XVIII): Durch 24stdg. Erhitzen von 3.5 g (0.01 Mol) XVII, gut pulverisiert, mit 75 ccm 25-proz. Ammoniak-Lösung und 0.5 g Arsensäure oder Kupferoxyd in einem 250-ccm-Autoklaven auf 220° werden 2.3 g eines schwarzen Pulvers erhalten. Dieses wird mit 300 ccm siedendem Dimethylformamid erschöpfend extrahiert und der Extrakt an 200 g Aluminiumoxyd im gleichen Lösungsmittel chromatographiert. Der rote Durchlauf wird eingedampft, wobei 200–300 mg eines dunkelroten Pulvers erhalten werden. Ausb. 6.5–9.5% d.Th.; 2 mal aus Nitrobenzol: Violetrote Nadeln, die bis 400° nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau, Färbung auf Cellulose: violettrot.

$C_{18}H_{10}O_2N_4$ (314.3) Ber. C 68.79 H 3.21 N 17.82 Gef. C 69.69 H 3.57 N 15.37

Durch Benzoylieren in Nitrobenzol wird aus dem Diamin ein orangerotes Kristallisat erhalten, welches sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löst und ein blaues, unlösliches Kupensalz bildet.

415. Ernst Schmitz und Alfred Rieche: Über Spiroverbindungen des Isochromans¹⁾ (II. Mitteil. über Isochroman)²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof]

(Eingegangen am 25. September 1956)

Aus 1-Alkyl-isochromanen entstehen durch Bromierung und anschließende Verseifung alkalilösliche Verbindungen, die sich bei Einwirkung von Säuren durch dreifachen Ringschluß zu Dispiroäsochroman-1.4-dioxanen kondensieren.

Aus 1-Methyl-isochromanyl-(1)-hydroperoxyd und Benzaldehyd entsteht in stark alkalischem Medium durch eine neuartige Peroxydumlagerung ein Spiroisochroman-1.3-dioxolan.

In der I. Mitteilung²⁾ haben wir bereits über die Bromierung des Isochromans (I) und einige Umsetzungen des 1-Brom-isochromans (XII) berichtet. Im folgenden soll über Spirane berichtet werden, die aus den Bromierungspro-

¹⁾ Vorgetragen von E. Schmitz auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Jena am 16. 5. 1956. ²⁾ I. Mitteil.: A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 89, 1254 [1956].