

Dieter Hellwinkel und Michael Melan

Heteropolycyclen vom Triangulen-Typ, I

8.12-Dihydro-4*H*-benzo[1.9]chinolizino[3.4.5.6.7-*defg*]acridin-trion-(4.8.12) und 5.9-Dihydro-chino[3.2.1-*de*]acridin-dion-(5.9)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 14. Oktober 1970)



Die UV-Spektren der Titelverbindungen **6** und **8** werden mit den Spektren ähnlicher polycyclischer Acridon-(9)-Abkömmlinge verglichen. Mit zunehmender Erweiterung des Konjugationssystems treten bathochrome Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsbanden der Acridon-ähnlichen Spektren auf. Die zugehörigen protonierten Spezies absorbieren durchweg bei längeren Wellen, was auf das Vorliegen sauerstoff-protonierter Spezies des Typs **14** hinweist. Die außergewöhnlich große bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande des Diketons **8** beruht auf seiner nicht-planaren Struktur, die die Mesomeriestabilisierung des elektronischen Grundzustandes beeinträchtigt.

Heteropolycyclic Compounds of the Triangulene-type, I

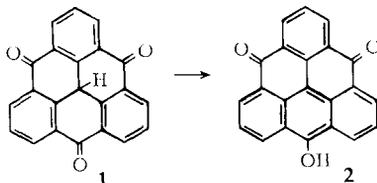
8.12-Dihydro-4*H*-benzo[1.9]quinolizino[3.4.5.6.7-*defg*]acridine-4.8.12-trione and 5.9-Dihydroquino[3.2.1-*de*]acridine-5.9-dione

The u.v. spectra of the title compounds **6** and **8** are compared with the spectra of similar polycyclic 9-acridone derivatives. With increasing conjugation of the system bathochromic shifts of the longest wavelength absorption bands of the acridone-like spectra appear. All corresponding protonated species absorb at longer wavelength, which points to the occurrence of oxygen-protonated species of type **14**. The exceptionally large bathochromic shift of the longest wavelength band of the diketone **8** corresponds to its non-planar structure, which impairs the resonance stabilisation of the electronic ground state.



Grundlagen

Wird Triphenylmethan-tricarbonsäure-(2.2'.2'') mit Schwefelsäure cyclisiert, so entsteht anstelle von **1**¹⁾ das tautomere tiefblaue „Hydroxytriangulenchinon“ **2**²⁾, das sich von dem hypothetischen Kohlenwasserstoff „Triangulen“⁽³⁾ ableitet.



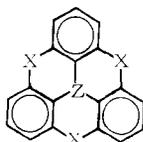
¹⁾ R. Weiß und J. Korczyn, Mh. Chem. **45**, 207 (1924).

²⁾ R. Weiß und F. Müller, Mh. Chem. **65**, 129 (1935).

³⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., S. 461, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

Im nicht bekannten Triketon **1** steht drei einen ebenen Bau verlangenden Strukturelementen – den peripheren Carbonylgruppen – nur ein Strukturelement entgegen, das eine pyramidale Konfiguration fordert – der zentrale tetraedrische Kohlenstoff. Dies scheint in erster Linie maßgeblich zu sein für den leichten Übergang von **1** in das ebene **2**; die Tendenz zur Ausbildung eines Anthracensystems in **2** wird hierbei nur eine untergeordnete Rolle spielen, da ja auch das Gleichgewicht Anthron \rightleftharpoons Anthranol weitgehend auf der Seite des ersteren liegt⁴⁾.

Durch Variation des Zentrums und der peripheren Positionen in **1** sind zahlreiche interessante Verbindungen denkbar:



X = CO, Cl₂, CR₂, O, S und vergleichbare Gruppen

Z = CH, SiH, N, P, O[⊖], S[⊖], J, B und Homologe

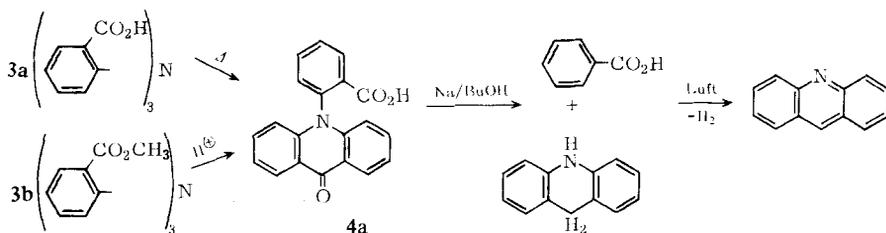
Zunächst wurde der Verbindungstyp mit Z = N und X = CO untersucht.

Synthese der Verbindungen **6** und **8**

Zur Synthese des Triketons **6** wurden zunächst die *o.o'.o''*-Nitrilo-tribenzoesäure (**3a**) und deren Triester **3b** dargestellt.

Der nächstliegende Weg, die Oxydation von Tri-*o*-tolylamin, führte nur bis zur *N,N*-Di-*o*-tolyl-anthranilsäure^{5,6)}, die auch aus Di-*o*-tolylamin und *o*-Jod-benzoesäure-methylester nach Verseifung zugänglich ist⁶⁾. Aus Anthranilsäure-methylester entstand mit *o*-Jod-benzoesäure-methylester in guten Ausbeuten *o.o'.o''*-Imino-dibenzoesäure-dimethylester und daraus zu 26% *o.o'.o''*-Nitrilo-tribenzoesäure-trimethylester (**3b**).

Die Hydrolyse von **3b** zur Säure **3a** ist nur in alkalischem Medium möglich; unter sauren Bedingungen entsteht die hochschmelzende und in Lösung intensiv blau fluoreszierende gelbliche Säure **4a**, die sich mit Dimethylsulfat glatt verestern läßt. Die Spaltung von **4a** mit Natrium in Butanol⁷⁾ lieferte neben anderen Produkten Benzoesäure sowie Acridan⁸⁾ und Acridin, was die Struktur einer 2-[Acridon-(9)-yl-(10)]-benzoesäure (**4a**) beweist. Diese Säure wird übrigens auch bei der Thermolyse von *o.o'.o''*-Nitrilo-tribenzoesäure (**3a**) bei etwa 250° erhalten.



4) H. Baba und T. Takemura, Tetrahedron [London] **24**, 4779 (1968).

5) Vgl. R. Weiß, Mh. Chem. **50**, 109 (1928).

6) M. Melan, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970.

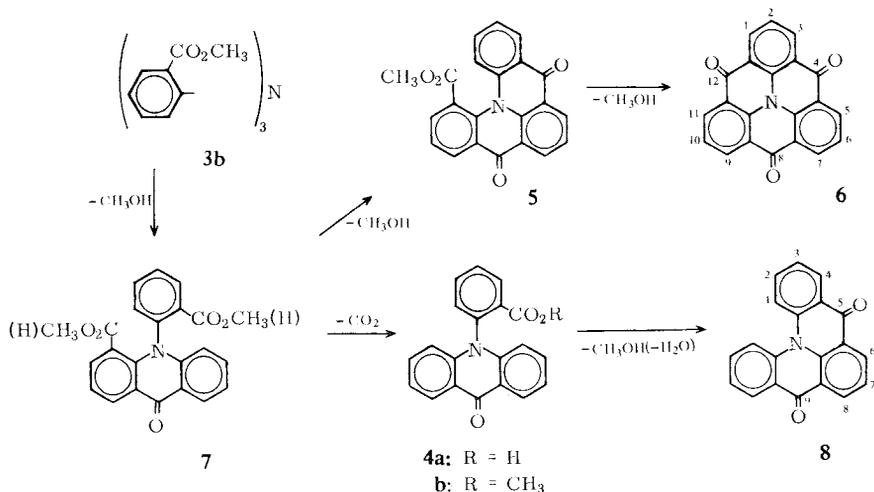
7) F. Ullmann und R. Maag, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2515 (1907).

8) Die Spaltung der C–N-Bindung in Heterocyclen, wie z. B. 9-Phenyl-carbazol, wird meist mit Lithium in Tetrahydrofuran ausgeführt: H. Gilman und J. J. Dietrich, J. Amer. chem. Soc. **80**, 380 (1958).

Zur Bildung des Triketons **6** wird **3a** oder der Methylester **3b** mit konz. Schwefelsäure 24 Std. bei 100–105° gehalten. Aus der tiefroten Lösung lassen sich bis zu 37% des gewünschten Polycyclus **6** isolieren, der sich erst ab 400° unter Schwarzfärbung und Sublimation zersetzt. Das Triketon **6** bildet hellgelbe, faserige Kristalle, löst sich kaum in den gewöhnlichen organischen Solventien und kann wegen seiner ausgeprägten Neigung zur Adsorption von Verunreinigungen nur durch Säulenchromatographie analysenrein erhalten werden.

Das 70-eV-Massenspektrum von **6** zeigt einen sehr intensiven Molekülpeak (100%) bei m/e 323 und daneben nur noch drei Fragmente mit merklichen Intensitäten bei m/e 295 (13%), 267 (3.4%) und 239 (7.8%), die formal den Abspaltungen von einem, zwei und drei Kohlenmonoxid entsprechen. Auch die Signale der zugehörigen doppelt geladenen Fragmente werden noch mit beachtlichen Intensitäten registriert bei $m/2e$ 161.5 (5.7%), 147.5 (6%), 133.5 (2%) und 119.5 (10%). Das Protonenresonanzspektrum in konz. Deuterioschwefelsäure zeigt ein typisches AX₂-System mit stark entschirmten Protonen bei τ 0.06 (Dublett) und τ 1.18 (Triplet), $J_{XA} = 8$ Hz.

Bei der Cyclisierung von **3a, b** mit Polyphosphorsäure, die sich bei träge verlaufenden Cyclisierungen besonders bewährt hat⁹⁾, ließ sich die Ausbeute an **6** auf 46% erhöhen. Je nach Temperatur und Reaktionszeit wurden auch Zwischenprodukte nachgewiesen. Außerdem ließ sich eine Reaktionsverzweigung beobachten, die insbesondere bei höheren Temperaturen bis zum Diketon **8** führt.



Einen Überblick über die Ausbeuten der in vorstehendem Schema auftretenden Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit gibt Tab. 1.

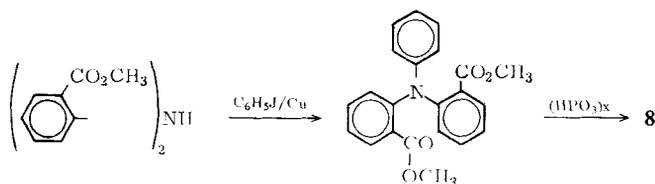
Das Produkt der ersten Kondensation ist der Ketodiester **7**, der aber nicht gefaßt werden konnte. Hier tritt nun eine Gabelung der Umsetzung ein. Die Cyclisierung bei 90° führt zum Diketoester **5**, der isoliert werden kann und bei höherer Temperatur

⁹⁾ F. Uhlig, Angew. Chem. **66**, 435 (1954).

Tab. 1. Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von den Cyclisierungsbedingungen bei der Einwirkung von Polyphosphorsäure auf *o,o',o''*-Nitrilo-tribenzoessäure-trimethylester (**3b**)

Reaktions- -Zeit (Stdn.)	Reaktions- -Temp.	Ausb. an 6 (%)	Andere Reaktionsprodukte		
			isoliert	(%)	nachgewiesen (DC)
6	90°	11	4a	11	7
			4b	21	
			5	20	
16–20	115–125°	45	4a	17	8
			4b	14	5
16–20	175–185°	46	8	44	—

zum Triketon **6** weiterreagiert. Zum Teil unterliegt aber der Ketodiester **7** partieller Hydrolyse und Decarboxylierung zum Ketoester **4b**, der ebenfalls aus dem 90°-Versuch zusammen mit der entsprechenden Säure **4a** isolierbar ist und bei schärferen Bedingungen zum Diketon **8** cyclisiert. Selbstverständlich können die Zwischenprodukte **5** und **4a,b** auch unabhängig in die Ketone **6** und **8** umgewandelt werden. Ein weiterer Weg zu **8** besteht in der Cyclisierung von *N,N*-Bis-[2-methoxycarbonylphenyl]-anilin, das aus *o,o'*-Imino-dibenzoessäure-dimethylester und Jodbenzol zugänglich ist.



Die gelben Nadeln des Diketons **8** sind nur wenig in den üblichen organischen Solventien außer Chloroform löslich. Die Lösungen zeigen eine starke blaugrüne Fluoreszenz. Im Protonenresonanzspektrum findet sich neben einem Multiplett bei τ 0.9–2.0 (9H) ein Dublett bei τ 0.3 ($J = 8$ Hz, Intensität 2H), das wohl den beiden X-Protonen des von zwei Carbonylgruppen flankierten Phenylrings zuzuordnen ist.

Für den spektralen Vergleich wurden die bekannten Ketone 10-Phenyl-acridon-(9) (**10**)¹⁰⁾, 8*H*-Indolo[3.2.1-*de*]acridin-on-(8) (**11**)¹¹⁾ und 7.11-Dihydro-benz[1.8]indolizino[2.3.4.5.6-*defg*]acridin-dion-(7.11) (**12**)¹²⁾ dargestellt. Alle drei Ketone sind hellgelb; **10** und **11** zeigen etwa die gleichen Löslichkeiten wie das Diketon **8**; das Keton **12** ähnelt in seinen physikalischen Eigenschaften wie Kristallform, schlechter Löslichkeit und thermischer Beständigkeit — es zersetzt sich bei ca. 380–390° und schmilzt nicht, wie angegeben¹²⁾, bei 228–230° — dem Triketon **6**.

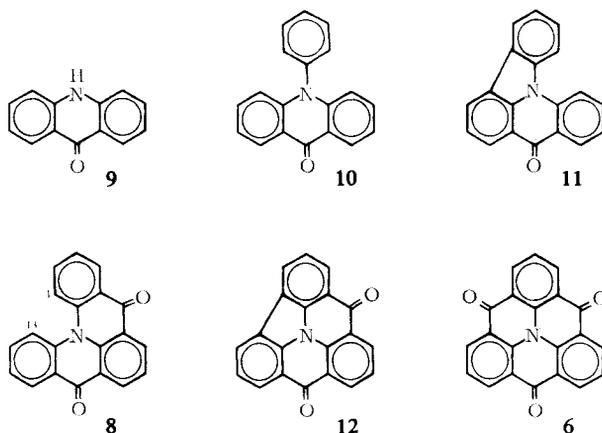
IR- und UV-Spektren

Bei den polycyclischen Ketonen **6** und **8–12** steht der einer zunehmenden konjugativen Schwächung des C=O-Doppelbindungscharakters entsprechenden *Abnahme*

¹⁰⁾ I. Goldberg und M. Nimerovsky, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2450 (1907).

¹¹⁾ H. Gilman, C. G. Stuckwisch und A. R. Kendall, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1758 (1941); A. Eckert, F. Seidel und G. Endler, J. prakt. Chem. II, **104**, 88 (1922).

¹²⁾ H. Gilman und C. G. Stuckwisch, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1729 (1943).



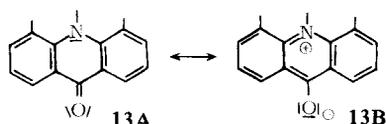
der C=O-Wellenzahl in der Reihe Aceton, Acetophenon, Benzophenon, 4-Amino-benzophenon, Acridon-(9)^{13, 14} ein *Anwachsen* der Carbonyl-Wellenzahl in der Reihe **9, 10, 11, 8, 12, 6** gegenüber.

Tab. 2. Wellenzahl der Carbonylschwingungen einiger Ketone

Keton	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹) in CCl ₄	Keton	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹) in CHCl ₃	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹) in KBr
Aceton	1719	9	— ^{a)}	1629
Acetophenon	1692	10	1635	1632
Benzophenon	1666	11	1644	1647
4-Amino-benzophenon	1651	8	1652, 1649	1649, 1646
Acridon-(9) (9)	1629 (KBr)	12	— ^{a)}	1658, 1642
		6	— ^{a)}	1658, 1654

^{a)} Die Löslichkeit dieser Ketone in Chloroform ist für eine IR-Aufnahme nicht ausreichend.

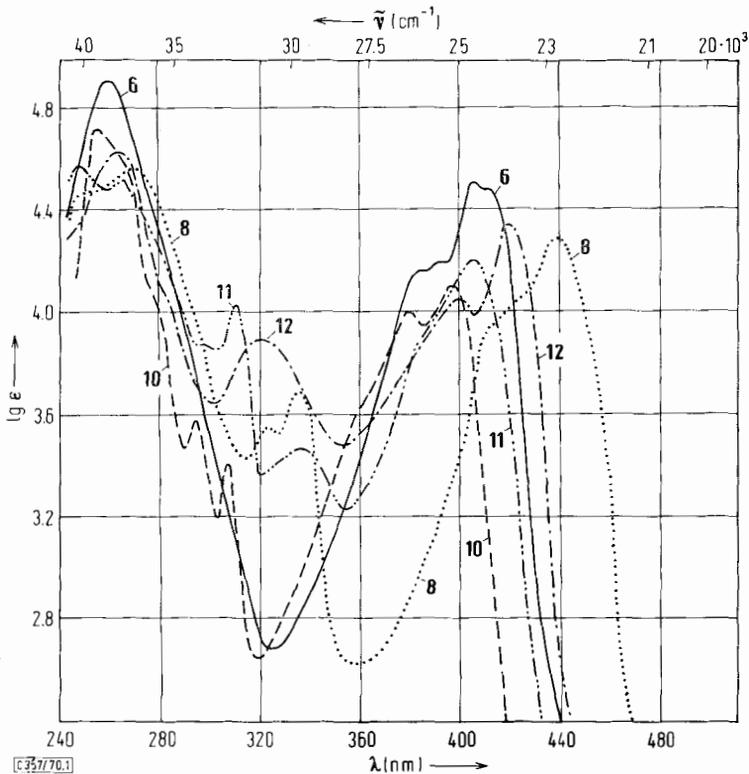
Dieses Verhalten ist verständlich, da in der angegebenen Reihenfolge das Elektronenpaar am Stickstoff zunehmend nicht mehr nur von einer einzigen Carbonylgruppe, sondern von mehreren beansprucht wird, so daß das Gewicht der mesomeren Grenzstrukturen des Typs **13B** pro C=O-Gruppe abnimmt.



Selbstverständlich muß auch eine Erweiterung des Konjugationssystems im Sinne **10** → **11** bzw. **8** → **12** zu einem Anwachsen der Carbonyl-Wellenzahlen führen, da das „freie“ Elektronenpaar des Stickstoffs in **11** und **12** nun zusätzlich vom Carbazolsystem mesomer beansprucht wird.

¹³⁾ M. L. Josien, E. M. Shelton und N. Fuson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2528 (1954); M. L. Josien, N. Fuson und D. E. Pearson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **235**, 1206 (1952).

¹⁴⁾ L. E. Orgel in R. M. Acheson, Acridines, Vol. IX, in der Serie The Chemistry of heterocyclic Compounds, S. 306, Interscience Publishers, New York 1956.



Abbild. 1. UV-Spektren der Ketone **6**, **8**, **10**, **11** und **12** in Chloroform

Die UV-Spektren der neuen Ketone **6** und **8** zeigen ebenso wie die Vergleichs-Spektren der Ketone **11** und **12** die typische Drei-Banden-Struktur des Acridon-(9)- bzw. des 10-Phenyl-acridon-(9)-Spektrums¹⁵. Die Banden des Acridon-(9) (**9**) wurden ihrerseits schon früher auf Grund des Spektrenvergleichs Anthracen-Acridin-Acridon-(9) im Sinne ansteigender Wellenlängen als β -, α - und p - bzw. als 1B_g -, 1L_b - und 1L_a -Banden klassifiziert^{16, 17, 18}.

Erwartungsgemäß erfahren die α - und p -Banden mit der Erweiterung des Konjugationssystems in der Reihe $9 < 10 < 11 < 12 \sim 6$ eine bathochrome Verschiebung (siehe Tab. 3) wegen der zunehmenden Stabilisierungsmöglichkeiten für die angeregten Elektronenzustände. (Die anomale Langwelligkeit der Banden des Diketons **8** wird weiter hinten interpretiert.)

Auch die UV-Spektren der von diesen Ketonen abgeleiteten protonierten Spezies in konz. Schwefelsäure weisen im wesentlichen noch die Drei-Banden-Struktur der Neutralverbindungen auf, wenn auch hier insbesondere die längstwelligen Banden durchweg sehr große bathochrome Verschiebungen und Verbreiterungen erkennen lassen (Abbild. 2).

¹⁵ E. R. H. Jones und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1958**, 296.

¹⁶ H. Kokubun, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 599 (1958).

¹⁷ V. Zanker, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **2**, 52 (1954).

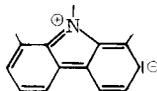
¹⁸ V. Zanker und A. Wittwer, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **24**, 183 (1960).

Tab. 3. Längstwellige UV-Absorptionen 1) der Ketone **6** und **8–12** sowie 2) ihrer protonierten Formen

Verbindung	a)		a)	
	λ_{\max} (nm)	lg ϵ	λ_{\max} (nm)	lg ϵ
1) Acridon-(9) (9)	391	3.97	303	3.14
10-Phenyl-acridon-(9) (10)	397	4.10	308	3.40
Keton 11	406	4.20	310 ^{b)}	4.03
Triketon 6	411	4.48	—	—
Keton 12	420	4.34	320 ^{c)}	3.78
Diketon 8	440	4.28	336	3.70
2) Acridon-(9) (9)	422	3.58	338	4.07
10-Phenyl-acridon-(9) (10)	434	3.79	341	4.08
Keton 11	449	4.04	346	4.32
Triketon 6	467	4.25	339	4.57
Keton 12	475	4.13	347	4.30
Diketon 8	529	4.23	344	4.32

a) Bei Banden mit Feinstruktur wurde nur das längstwellige Absorptionsmaximum berücksichtigt.

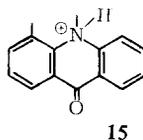
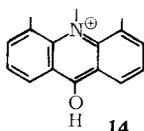
b) Bei dem breiten, feinstrukturlosen Absorptionsmaximum bei 336 nm handelt es sich möglicherweise um einen für Carbazolderivate typischen Übergang, für dessen angeregte Zustände Strukturen vom Typ



von Bedeutung sind, da auch das UV-Spektrum des 9-Phenyl-carbazols¹⁹⁾ neben dem Maximum bei 293 nm, das dem des Triphenylamins²⁰⁾ entspricht, eine Bande dieser Wellenlänge zeigt.

c) Wahrscheinlich zusammen mit der Bande, die beim Keton **11** ihr Maximum bei 336 nm hat^{b)}.

Diese *langwelligen* Bandenverschiebungen in konz. Schwefelsäure können im Hinblick auf analoge Untersuchungen am Acridon¹⁶⁾ mit dem ausschließlichen Auftreten sauerstoff-protonierter Spezies korreliert werden, die im wesentlichen durch anthracen-ähnliche „Acridinium“-Grenzstrukturen **14** beschrieben werden.



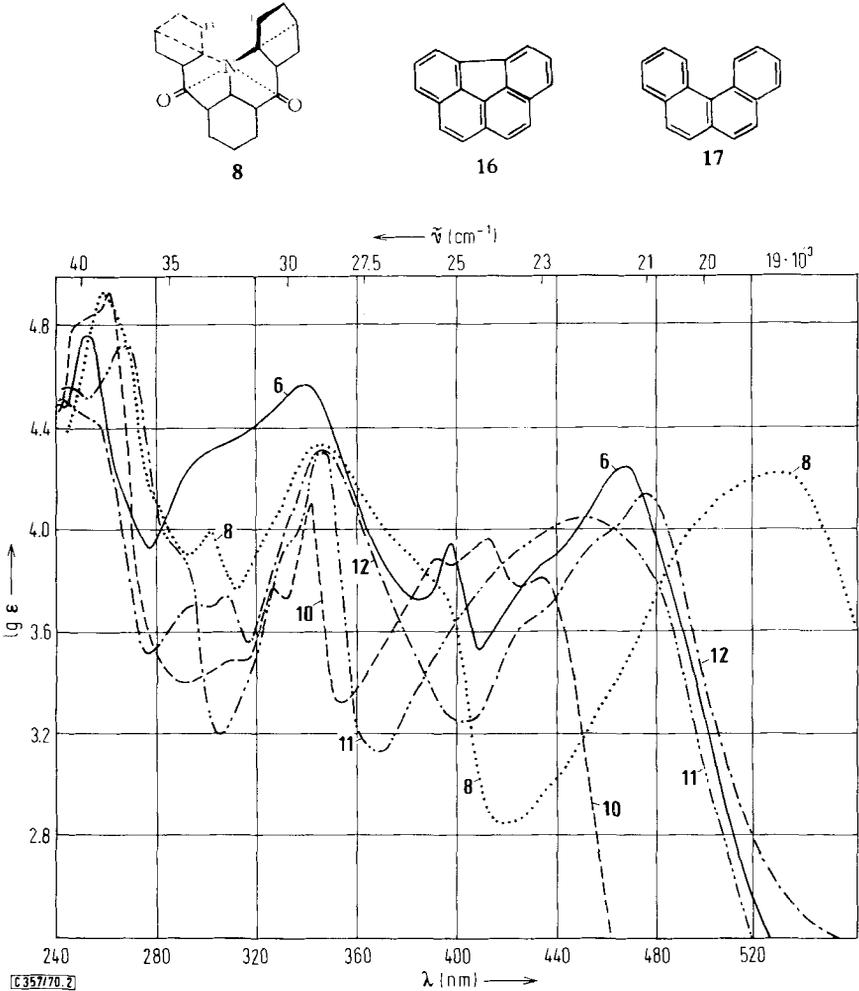
Stickstoffprotonierung zu Derivaten vom Typ **15** würde dagegen dieses Konjugationssystem aufheben und nur noch Benzol- bzw. Benzophenon-Chromophore übrig lassen, was aber mit einer *hypsochromen* Bandenverschiebung verbunden sein müßte¹⁶⁾.

Besonders bemerkenswert ist die aus der Reihe fallende bathochrome Verschiebung der längstwelligen Banden des Diketons **8** sowohl im neutralen wie auch im sauren Medium. Im Gegensatz zu den Polycyclen **6**, **11** und **12** vermag **8** *keine ebene Struktur auszubilden*, da sich die Positionen 1 und 13 sterisch behindern. Die ähnlichen räumlichen Verhältnisse beim Benzo[c]phenanthren (Tetrahelicon) (**17**) gehen aus einer Röntgenstrukturanalyse hervor²¹⁾.

19) M. Zander, UV-Atlas, H16/1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1961.

20) H. H. Jaffé, J. chem. Physics **22**, 1430 (1954).

21) G. M. J. Schmidt, F. L. Hirshfeld und S. Sandler, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2108.



Abbild. 2. UV-Spektren der den Ketonen **6**, **8**, **10**, **11** und **12** zugehörigen protonierten Spezies in konz. Schwefelsäure

Da schon in früheren Untersuchungen für Acridone ein weitgehender Bindungsausgleich gemäß **13A** \leftrightarrow **13B** wahrscheinlich gemacht wurde^{16, 18)}, muß mit einem erheblichen Doppelbindungsanteil für die vom zentralen Stickstoff ausgehenden Bindungen auch beim Diketon **8** und noch mehr bei seiner protonierten Form entsprechend **14** gerechnet werden. Weil angeregte Zustände im allgemeinen Störungen der Molekülplanarität besser auszugleichen vermögen als Grundzustände, führt die Verdrillung des Bindungsgerüsts hier vermutlich zu einer relativ stärkeren Anhebung des Grundzustandes als des angeregten Zustandes, was einer Verminderung der Elektronenanregungsenergie gleichkommt.

Im Gegensatz zu diesen bathochromen Bandenverschiebungen infolge sterischer Verhinderung der koplanaren Molekülstruktur — in der Literatur als „Brunings-Corwin-

Effekt²²⁾ bekannt — beobachtet man beim vergleichbaren Übergang vom ebenen Benzo[*mno*]fluoranthren (16)^{23, 24)} zum spiralförmigen Benzo[*c*]phenanthren (17)^{24, 25)} eine hypsochrome Bandenverschiebung infolge der Verminderung der Stabilisierungsmöglichkeiten für die angeregten Zustände.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, unterstützt.

Den *Teroson-Werken AG*, Heidelberg, danken wir (M. Melan) für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

Für die *Dünnschichtchromatographie* (DC) verwendete man Kieselgel G nach Stahl. Die Substanzen wurden mit Chromschwefelsäure oder mit UV-Licht sichtbar gemacht. Für die *Säulenchromatographie* verwendete man neutrales Aluminiumoxid oder Kieselgel der Korngröße 0.05—0.2 mm (Verhältnis Adsorbens : Adsorbat = 100 : 1). Zur Reinigung empfindlicher Substanzen desaktivierte man das Kieselgel durch Zugabe von ca. 15% Wasser.

Schmelz- und Zersetzungspunkte bis 260° sind korrigiert und wurden im Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli, oberhalb 260° im Aluminiumblock, ermittelt. Die *IR-Spektren* wurden, sofern nicht anders angegeben, nach der KBr-Methode mit den Perkin-Elmer-Modellen 21, 221 und 621 aufgenommen. Die *UV-Spektren* wurden mit dem Leitz-Unicam SP 800, die *¹H-NMR-Spektren* mit dem Gerät Varian A 60 gewonnen. Für die *Massenspektren* stand das Gerät Atlas-CH 4 zur Verfügung.

Darstellung der als Ausgangsverbindungen benötigten sekundären und tertiären aromatischen Amine

Ausführung der Stickstoff-Arylierungen

Als Kupferkatalysator verwendete man käufliches „*Naturkupfer C*“. Nitrobenzol wurde über wasserfreiem Kaliumcarbonat (fein pulverisiert, bei 120° getrocknet) aufbewahrt.

Bei Stickstoff-Arylierungen nach Ullmann in siedendem Nitrobenzol^{26, 27)} erweist es sich als vorteilhaft, das Reaktionswasser zusammen mit Nitrobenzol abzudestillieren. Das vom Wasser befreite Nitrobenzol wird in das Reaktionsgefäß zurückgegeben²⁸⁾. Eleganter arbeitet man in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Heizpilz mit Regler, Rückflußkühler und einem mit feinem, wasserfreiem Calciumchlorid gefüllten Soxhletextraktor. Die Reaktionstemperatur wird so eingestellt, daß das siedende Lösungsmittel gerade den Extraktor erreicht, wo ihm das Wasser entzogen wird.

Von schwarzen Teeren ließen sich die Amine, die bereits mit Petroläther oder Petroläther/Benzol-Gemischen eluierbar waren, leicht säulenchromatographisch abtrennen. Diese Trennung gelang aber nur unvollständig bei Aminen mit Estergruppen, zu deren Elution polare Laufmittel nötig sind.

Deshalb führte man Stickstoff-Arylierungen mit *o*-Jod-benzoesäure-methylester meist ohne Nitrobenzol bei ca. 180° aus und erhielt so relativ reine Produkte.

22) K. J. Brunings und A. H. Corwin, J. Amer. chem. Soc. **64**, 593 (1942).

23) H. W. Ehrlich und C. A. Beevers, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 602 (1956).

24) UV-Spektren: E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I, S. 261, Vol. II, S. 336, Academic Press, London, New York 1964.

25) Z. B.: A. W. Johnson, J. org. Chemistry **24**, 833 (1959).

26) F. Ullmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2382 (1903).

27) I. c.¹⁴⁾, S. 148, Zitat 14.

28) F. D. Hager, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 529 (1932).

9-Phenyl-carbazol: 108.55 g (0.65 Mol) *Carbazol* (techn. Produkt der BASF), 142.8 g (0.7 Mol) *Jodbenzol*²⁹⁾, 68.55 g (0.5 Mol) *Kaliumcarbonat*, 6.5 g *Kupfer* und 500 ccm Nitrobenzol wurden unter Rühren am Soxhlet (CaCl₂) zum Sieden erhitzt. Nach 20–24 Stdn. trieb man Nitrobenzol und Jodbenzol mit Wasserdampf (ca. 5 l) über. Vom schwarzen, teerigen Bodensatz wurde das Wasser dekantiert. Dann nahm man mit Chloroform auf, trennte das restliche Wasser ab, trocknete über Natriumsulfat und engte auf ca. 200 ccm ein. Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid (Säulenlänge ca. 80 cm, \varnothing 6 cm) mit Petroläther (40–60°) ergab blaßbrotes *9-Phenyl-carbazol*. Aus 400 ccm Äthanol 126.5 g (80%) grobe, gelbliche Kristalle vom Schmp. 91.5–93°. Nochmals aus Äthanol: 120.2 g farbloses Produkt vom Schmp. 94–95° (Lit.³⁰⁾: 91–93°).

o.o'-Imino-dibenzoessäure-dimethylester: 75.5 g (0.5 Mol) *Anthranilsäure-methylester* (techn. Produkt der BASF), 131 g (0.5 Mol) *o-Jod-benzoessäure-methylester*³¹⁾, 50.0 g (0.365 Mol) *Kaliumcarbonat* und 5 g *Kupfer* wurden in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rückflußkühler mittels Ölbad (Heizplatte mit Regler) unter Rühren mit einem KPG-Rührer langsam auf 170–180° geheizt. Die Reaktion setzte bei etwa 140° unter Schäumen ein. Nach einiger Zeit begann die Temp. infolge des entwickelten Reaktionswassers zu fallen. Nachdem sie auf 150° gesunken war, destillierte man das Reaktionswasser ab und rührte bei 170–180° weiter, bis nach insgesamt 5–6stdg. Reaktion kein merkliches Schäumen mehr festzustellen war. Während des anschließenden Abkühlens ersetzte man die Brücke wieder durch den Rückflußkühler, durch den man ab 120° Innentemperatur langsam ca. 200 ccm Chloroform zugab.

Nach Erkalten wurde von anorganischen Salzen durch eine Fritte abgesaugt, der Rückstand bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Filtrats mit Chloroform ausgewaschen und die hellbraune Lösung durch ein Faltenfilter gegossen. Nach Abziehen des Chloroforms kristallisierte man den gelben Rückstand einmal aus ca. 800 ccm Methanol um und erhielt so 100 g (0.35 Mol, 70%) *o.o'-Imino-dibenzoessäure-dimethylester* in dünnen, verfilzten, faserigen Kristallen vom Schmp. 100–102°. Rein-Schmp. 102–103° (Methanol).

C₁₆H₁₅NO₄ (285.3) Ber. C 67.36 H 5.30 N 4.91 Gef. C 67.30 H 5.36 N 4.91

IR: CO 1705/cm. — ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ τ 6.1.

o.o'-o'-Nitrilo-tribenzoessäure-trimethylester (3b): 114 g (0.4 Mol) *o.o'-Imino-dibenzoessäure-dimethylester*, 105 g (0.4 Mol) *o-Jod-benzoessäure-methylester*, 41 g (0.3 Mol) *Kaliumcarbonat* und 4 g *Kupfer* wurden wie oben langsam auf 180° hochgeheizt. Bei dieser Temp. hielt man 30–33 Stdn., wobei man nach etwa 6 Stdn. den Rückflußkühler durch eine kleine Destillationsbrücke ersetzte. Nach Aufarbeiten, wie oben beschrieben, kristallisierte man den gelbbraunen, kristallinen Rückstand aus ca. 300 ccm Äthanol um: 137 g hellgelbe Kristalle, ein Gemisch aus **3b** und Diester vom Schmp. 91–105°, wurden zur Beseitigung der leichter löslichen Ausgangsverbindung aus Methylcyclohexan umkristallisiert (3 g Substanzgemisch, 50 ccm Solvens). Hierbei erhielt man 45.2 g **3b** vom Schmp. 138–143°. Nochmals aus 750 ccm Methylcyclohexan: 42.8 g (25.5%) fast farblose Nadeln; Schmp. 143–144°.

C₂₄H₂₁NO₆ (419.4) Ber. C 68.73 H 5.05 N 3.34 Gef. C 68.89 H 5.24 N 3.49

IR: CO 1720/cm. — ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ τ 6.65.

Beim Eindampfen der Methylcyclohexan-Mutterlaugen hinterblieb ein gelber Rückstand, Schmp. 82–91°. Dieses Gemisch von **3b** und Diester konnte an Stelle von reinem Diester zur

²⁹⁾ H. J. Lukas und E. R. Kennedy, *Org. Syntheses, Coll. Vol. II*, S. 351 (1955).

³⁰⁾ H. G. Dunlop und S. H. Tucker, *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 1950.

³¹⁾ A. M. Kellas, *Z. physik. Chem. [Leipzig]* **24**, 244 (1897); dargestellt analog *o*-Jod-brombenzol: H. Heaney und I. T. Millar, *Org. Syntheses* **40**, 105 (1960).

Weiterarylierung verwendet werden. Es ließ sich auch säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid in die beiden Komponenten auftrennen, wenn ein Gewichtsverhältnis Adsorbens:Adsorbat von *mindestens* 50:1 beachtet wurde. Zuerst wurde Diester mit Benzol/Chloroform (1:1) und anschließend **3b** mit Chloroform/Essigester (4:1) eluiert. Die Ausb. an **3b** wurde so auf maximal 35% gesteigert.

N,N-Bis-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-anilin: Darstellung analog **3b** aus 42.8 g (0.15 Mol) *o,o'*-Imino-dibenzoessäure-dimethylester, 30.6 g (0.15 Mol) Jodbenzol, 13.7 g (0.1 Mol) Kaliumcarbonat und 1.5 g Kupfer. Das nach Abziehen des Chloroforms erhaltene dunkelgelbe Rohprodukt wurde zunächst aus 400 ccm Äthanol umkristallisiert: 43.5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 115—130°, die zur Beseitigung von **3b** zweimal aus je 350 ccm Methylcyclohexan umkristallisiert wurden. Beim erstenmal schied sich zunächst *N,N*-Bis-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-anilin als harte Kristallkruste am Boden des Becherglases ab und erst dann darüber der Diester in Form leichter Flocken. Man dekantierte daher von der Kristallkruste und wusch mit etwas Methanol. Weiteres Umkristallisieren aus Methylcyclohexan, dann aus möglichst wenig Äthanol lieferte große, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 139—140.5°. Ausb. 24.9 g (46%); Schmp. 140—141° (Äthanol).

$C_{22}H_{19}NO_4$ (361.4) Ber. C 73.12 H 5.30 N 3.88 Gef. C 73.25 H 5.23 N 4.01

IR: CO 1725/cm. — 1H -NMR (CDCl₃): CH₃ τ 6.6.

Die Mutterlaugen der zweiten und folgenden Umkristallisationen enthielten ein Gemisch von Diester und *N,N*-Bis-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-anilin, das an Stelle von reinem Diester zur Arylierung verwendbar war.

N,N-Diphenyl-anthranilsäure-methylester: 25.35 g (0.15 Mol) Diphenylamin, 39.3 g (0.15 Mol) *o*-Jod-benzoessäure-methylester, 13.7 g Kaliumcarbonat und 1.5 g Kupfer ließ man, wie für **3b** beschrieben, reagieren. Nach der üblichen Aufarbeitung (s. vorstehend) erhielt man ein dunkelgraues, kristallines Rohprodukt. Man nahm in Methylenchlorid auf und leitete mehrere Stdn. trockenen Chlorwasserstoff ein. Das ausgefallene Diphenylaminhydrochlorid saugte man ab und wusch mehrmals mit wenig Methylenchlorid aus. Das Filtrat gab beim Eindampfen einen dunkelgrauen Rückstand, der zweimal aus je 250 ccm Aceton umkristallisiert wurde: 30.5 g (67%) *N,N*-Diphenyl-anthranilsäure-methylester in kleinen, fast farblosen Nadelchen vom Schmp. 130.5—132°; Reinschmp. 132—133° (Lit.³²): 132.5 bis 133°).

IR: CO 1715/cm. — 1H -NMR (CDCl₃): CH₃ τ 6.6.

2-[Carbazolyl-(9)]-benzoessäure-methylester: 61.15 g (0.25 Mol) Carbazol, 65.25 g (0.25 Mol) *o*-Jod-benzoessäure-methylester, 22.5 g (0.2 Mol) Kaliumcarbonat und 2.5 g Kupfer ließ man in 90 ccm Nitrobenzol, wie für **3b** beschrieben, reagieren. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf (ca. 1 l) übergetrieben. Vom kristallinen Rückstand dekantierte man das Wasser, nahm mit Chloroform auf, trocknete über Natriumsulfat, filtrierte — dabei wurden auch Kupfer- und Kupfer(I)-jodid-Reste entfernt — und zog das Lösungsmittel ab. Der braune Rückstand wurde dreimal aus je 300 ccm Aceton (Carbazol ist in Aceton sehr gut löslich) umkristallisiert. So erhielt man 37.4 g (0.124 Mol, 50%) 2-[Carbazolyl-(9)]-benzoessäure-methylester in groben, blaßbraunen Kristallen vom Schmp. 146—148°. Nochmals aus Aceton: Schmp. 148—149° (Lit.¹¹): 138—140°).

$C_{20}H_{15}NO_2$ (301.3) Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.33 H 4.80 N 4.80

IR: CO 1720/cm.

³² G. M. Kosolapoff und Ch. S. Schoepfle, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1278 (1954).

Cyclisierungsreaktionen

Vorbemerkungen

Die Polyphosphorsäure wurde *direkt vor* der entsprechenden Ringschlußreaktion frisch bereitet, indem man in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Trockenrohr und Heizplatte mit Regler 200 g *Phosphor(V)-oxid* in 4–5 Portionen in 100 ccm 85proz. *Phosphorsäure* eintrug⁹⁾. Dabei entstehen 370 g *Polyphosphorsäure*. Während sich die Mischung bei den ersten Zugaben bis zu 200° erwärmt, wurde nach der letzten Zugabe auf 180–200° aufgeheizt und bei dieser Temp. bis zu 3 Stdn. gerührt, um alles Phosphor(V)-oxid zu lösen. Danach ließ man auf die jeweils erforderliche Reaktionstemp. abkühlen und gab die zu cyclisierende Substanz zu.

Alkalische Verseifung des Esters 3b: 2.1 g (5 mMol) *o.o'.o''-Nitrilo-tribenzoesäure-trimethylester (3b)* wurden in 100 ccm siedendem Äthanol gelöst und mit 30 ccm 2*n* NaOH (60 mMol) 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die anfangs klare Lösung immer mehr trübte. Dann zog man das Lösungsmittel ab, nahm den fast farblosen Rückstand mit Wasser auf, goß durch ein Faltenfilter und fällte im Filtrat die Carbonsäure **3a** mit überschüss. verd. *Salzsäure* aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 1.7 g rohe Säure. Aus 15 ccm Methanol 1.35 g (66%) *o.o'.o''-Nitrilo-tribenzoesäure (3a)* in farblosen Kriställchen. (Sintert bei etwa 180°, Zers. ab 189° unter leichter Gelbfärbung und Gasentwicklung, ohne zu schmelzen. Weitere Gasentwicklung unter stärkerem Zusammensintern ab 243°, dann bis 260° unverändert.) Analyse und NMR-Spektrum zeigen Kristallmethanol an.

C₂₁H₁₅NO₆·CH₃OH (409.4) Ber. C 64.54 H 4.68 N 3.42 Gef. C 64.22 H 4.92 N 3.43
IR: CO 1690/cm. — ¹H-NMR (DMSO-d₆): CH₃ τ 6.85.

Kristallisierte man die methanolhaltige Säure **3a** zweimal aus Aceton um oder trocknete sie zwischen 190 und 200°, dann war sie laut Protonenresonanzspektrum frei von Kristallsolvens.

2-[Acridon-(9)-yl-(10)]-benzoesäure (4a)

a) *Mit Eisessig/Schwefelsäure*: 2.1 g (5 mMol) *o.o'.o''-Nitrilo-tribenzoesäure-trimethylester (3b)* wurden mit 50 ccm *Eisessig* und 5 ccm konz. *Schwefelsäure* 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen goß man auf 250 ccm Wasser, saugte den hellgelben Niederschlag ab, wusch mit Wasser neutral, löste in verd. Natronlauge, goß durch ein Faltenfilter und fällte wie oben um. Aus 30 ccm Methanol 700 mg **4a** (44%) in graugelb schimmernden Schuppen. Die Säure wird ab 280° langsam dunkel unter teilweiser Sublimation; zwischen 320 und 325° schwarze Schmelze.

C₂₀H₁₃NO₃ (315.3) Ber. C 76.18 H 4.15 N 4.44 Gef. C 76.24 H 4.44 N 4.54
IR: Säure-CO 1710, Keton-CO 1640/cm.

b) *Mit Phosphorsäure*: 2.1 g (5 mMol) **3b** wurden mit 50 ccm 85proz. *Phosphorsäure* 16 Stdn. bei 120° gerührt. Man arbeitete wie oben auf und erhielt, aus 40 ccm Methanol umkristallisiert, 800 mg (51%) **4a** mit Eigenschaften wie oben. Da bei Zers.-P. keine Mischprobe möglich ist, prüfte man die Identität der aus beiden dargestellten Säuren erhältlichen Methylester.

Ester 4b: Je 630 mg (2 mMol) der vorstehend dargestellten *Säuren 4a* in 20 ccm 10proz. *Natriumcarbonat*-Lösung wurden unter Rühren tropfenweise mit 2.5 ccm *Dimethylsulfat* versetzt. Danach rührte man zur Zersetzung überschüss. Dimethylsulfats noch 1 Stde. und schüttelte das trübe Reaktionsgemisch mit Chloroform aus. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb jeweils ein hellgelber Rückstand, der nach zweimaligem Um-

kristallisieren aus je 7 ccm Äthanol in beiden Fällen zwischen 196 und 198° schmolz. Die Identität wurde durch Misch-Schmp. und DC-Vergleich (Laufmittel Chloroform/Essigester 4:1) gesichert. Ausb. jeweils 350 mg (53%) **4b**. Nochmals aus Äthanol: blaßgelbe Plättchen vom Schmp. 199–200°.

$C_{21}H_{15}NO_3$ (329.4) Ber. C 76.58 H 4.59 N 4.25 Gef. C 76.76 H 4.75 N 4.29

IR: Ester-CO 1740, Keton-CO 1640/cm. — 1H -NMR ($CDCl_3$): CH_3 τ 6.65.

Reaktion der Säure 4a mit Natrium in Butanol: 3.15 g (10 mMol) **4a** wurden in 200 ccm siedendem *Butanol* unter Rühren gelöst. In die gelbe, blau fluoreszierende Lösung wurden während 2 Stdn. 8 g *Natrium* in kleinen Stückchen eingetragen, wobei sich die Farbe aufhellte. Anschließend wurde das Butanol mit Wasserdampf übergetrieben und danach der ölig-trübe Destillationsrückstand mit Chloroform ausgeschüttelt.

Die wäßrig-alkalische Phase wurde in überschüss. *Salzsäure* gegossen. Dabei schied sich ein braunes Öl ab, das ausgeäthert wurde. Trocknen und Abziehen des Äthers ergab wieder das braune Öl, das zwar beim scharfen Trocknen i. Vak. erstarrte, jedoch nicht umkristallisiert werden konnte. Laut Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Äthanol) bestand es aus **4a**, *Benzoessäure* und weiteren Produkten.

Die getrocknete *Chloroform-Phase* hinterließ einen schmierigen Rückstand, der beim Anreiben unter Äthanol kristallisierte. Laut DC (Petroläther 40–60°/Benzol = 2:1) enthielt er neben einer braunen Verunreinigung zwei Substanzen. Man adsorbierte aus Methylenchlorid an desaktiviertem Kieselgel und chromatographierte über weiteres Adsorbens (Säule 40 cm, \varnothing 3 cm) mit Petroläther (40–60°)/Benzol (2:1) (25-ccm-Fractionen).

Die Substanz mit dem größeren R_F -Wert (aus Fraktionen 1–4) war *Acridan*, Schmp. 169–170° (zweimal aus Petroläther (60–70°)). Ausb. 350 mg (19%).

$C_{13}H_{11}N$ (181.2) Ber. C 86.15 H 6.12 N 7.73 Gef. C 86.14 H 6.10 N 7.73

IR: Übereinstimmend mit dem publizierten³³⁾. — 1H -NMR ($CDCl_3$): CH_2 τ 5.95, NH Buckel zwischen 4.2 und 3.8.

Die Substanz mit dem kleineren R_F -Wert (aus Fraktionen 17–23) war *Acridin*, Schmp. 109–110° (zweimal aus Ligroin (90–100°)). Ausb. 350 mg (19%). — IR: Wie l. c.³³⁾.

$C_{13}H_9N$ (179.2) Ber. C 87.12 H 5.06 N 7.82 Gef. C 86.73 H 5.28 N 7.73

Thermolyse von o.o'.o''-Nitrilo-tribenzoessäure (3a): Erwärmte man 2.05 g (5 mMol) der Kristallmethanol enthaltenden *Säure* langsam im Metallbad auf 250°, so beobachtete man ab 240° Zusammensintern unter Gasentwicklung, teilweise Verflüssigung und blaugrüne Verfärbung. Nach 1 Stde. bei etwa 250° war wieder alles fest geworden. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus je 40 ccm Methanol erhielt man 800 mg (51%) einer graugelben Substanz vom Zers.-P. 320–325°, laut DC-Vergleich (Laufmittel Äthanol) und IR-Spektrum 2-[*Acridon*-(9)-yl-(10)]-benzoessäure (**4a**).

Cyclisierung des Esters 3b oder der zugehörigen Säure 3a zu 8.12-Dihydro-4H-benzo[1.9]-chinolizino[3.4.5.6.7-defg]acridin-trion-(4.8.12) (6)

a) *Mit konz. Schwefelsäure*: 8.2 g (20 mMol) der Kristallmethanol enthaltenden *o.o'.o''-Nitrilo-tribenzoessäure (3a)* oder 8.4 g (20 mMol) ihres *Methylesters 3b* wurden mit 150 ccm konz. *Schwefelsäure* 24 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 100–105° gerührt. Anschließend ließ man auf ca. 60° abkühlen und goß die tiefrote Lösung auf 500 ccm Eiswasser. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Danach wurde er zuerst mit 10proz. Natriumcarbonat-Lösung und nach Absaugen, Nachwaschen mit Wasser

³³⁾ V. Zanker und H. Schnith, Chem. Ber. **92**, 2215 (1959).

und Trocknen mit Aceton/Chloroform (1 : 1) ausgekocht. Diese beiden Extrakte waren kaum gefärbt, im Gegensatz zur tiefgelben schwefelsauren, wäßrigen Lösung aus der Hydrolyse. Man saugte ab, wusch mit Methylenchlorid und trocknete den gelblichen Rückstand: 2.4 g (37%) *Triketon 6*. Es zersetzt sich ab 400° langsam unter Dunkelfärbung und teilweiser Sublimation und war bei etwa 440° vollkommen schwarz geworden. Analysenreines **6** wurde säulenchromatographisch über Kieselgel erhalten, Elution mit Chloroform (Löslichkeit etwa 1 mg in 10 ccm), dabei etwas graubraune Verunreinigung auf der Säule; **6** kristallisierte beim Einengen des Eluats in hellgelben, verfilzten Fasern von Zers.-P. ca. 445° aus. Obwohl es sich jetzt als DC-rein (Laufmittel Chloroform/Essigester 4 : 1) erwies, lieferte die Analyse einen zu niedrigen C-Wert; auch Abdecken mit V₂O₅ änderte daran nichts.

C₂₁H₉NO₃ (323.3) Ber. C 78.02 H 2.78 N 4.33 Gef. C 77.27 H 2.94 N 4.39

b) Mit Polyphosphorsäure

Bei 180°: 4.2 g (10 mMol) *o.o'.o''-Nitrilo-tribenzoessäure-trimethylester (3b)* wurden mit 185 g *Polyphosphorsäure* 16–20 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 180° gerührt. Anschließend ließ man auf ca. 90° abkühlen und rührte die tiefrote Lösung langsam in 350 ccm kaltes Wasser ein. Nach Erkalten wurde der gelbgrüne Niederschlag abgesaugt, zuerst mit Wasser neutral und dann mehrmals mit wenig Methanol gewaschen. Danach kochte man mit ca. 250 ccm Chloroform aus, ließ abkühlen, saugte den graugrünen Rückstand von der tiefgelben, fluoreszierenden Lösung ab und wusch mit kleinen Portionen Chloroform, bis das Filtrat nicht mehr fluoreszierte.

Der Rückstand (Zers.-P. ca. 435–440°) wurde durch IR-Vergleich als *Triketon 6* identifiziert, 1.5 g (46%). Das Filtrat gab nach Einengen noch einige mg **6**. Das Lösungsmittel wurde nun völlig abgezogen und der braungelbe Rückstand aus 40 ccm Toluol umkristallisiert. Dabei fiel *5.9-Dihydro-chino[3.2.1-de]acridin-dion-(5.9) (8)* in langen, gelben Nadeln, die oberflächlich braun verfärbt waren, an: 1.3 g (44%) vom Schmp. 253–256°. Ein analysenreines Produkt erhielt man durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid. Nach Umkristallisieren aus Toluol, 1,2-Dichlor-äthan oder Chloroform/Essigester (1 : 1) resultierten 1.0 g (33%) große, gelbe Nadeln vom Schmp. 258–259°.

C₂₀H₁₁NO₂ (297.3) Ber. C 80.80 H 3.73 N 4.71 Gef. C 80.59 H 3.67 N 4.83

Bei 90°: 4.2 g (10 mMol) **3b** wurden mit 185 g *Polyphosphorsäure* 6 Stdn. bei 90° gerührt. Anschließend rührte man die tiefrote Lösung, ohne sie vorher abkühlen zu lassen, langsam in 350 ccm kaltes Wasser ein. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und, wie oben beschrieben, weiterbehandelt. Man erhielt 350 mg (1.1 mMol, 11%) *Triketon 6* (IR-Spektren-Vergleich) als hellgelben, unlöslichen Rückstand.

Aus dem blau fluoreszierenden *natriumcarbonat-alkalisch-wäßrigen Extrakt* wurde mit überschüss. verd. *Salzsäure* ein grauer Niederschlag ausgefällt. Nach Neutralwaschen erhielt man aus 15 ccm Methanol 350 mg (11%) **4a** in grauen, schimmernden Plättchen vom Zers.-P. 315–320° (DC-Vergleich, Laufmittel Äthanol; charakteristische blaue Fluoreszenz).

Beim Einengen des *Chloroform/Aceton-Extraktes* auf knapp 20 ccm schieden sich dunkelgelbe Kristalle ab, die man zweimal aus je 15–20 ccm Essigester umkristallisierte; von Spuren **6** wurde heiß abfiltriert. 500 mg (1.4 mMol, 14%) *5.9-Dihydro-chino[3.2.1-de]acridin-dion-(5.9)-carbonsäure-(1)-methylester (5)* in gelben Nadelchen vom Schmp. 220.5–223°. Die analysenreine Verbindung wurde durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Chloroform/Essigester 4 : 1) und Umkristallisieren aus Essigester erhalten, Schmp. 224–225°.

C₂₂H₁₃NO₄ (355.4) Ber. C 74.29 H 3.69 N 3.94 Gef. C 74.14 H 3.57 N 4.06

IR: Ester-CO 1730, Keton-CO 1650/cm. — ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ τ 6.75.

Der Chloroform/Aceton-Extrakt, aus dem **5** ausgefallen war, wurde mit den Essigester-Mutterlaugen aus den beiden Umkristallisationen von **5** vereinigt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels adsorbierte man den gelben Rückstand mit Chloroform an neutralem Aluminiumoxid (Säule 60×4 cm) und eluierte mit Chloroform/Essigester 9:1 in 50-ccm-Fractionen. Die ersten beiden Fractionen brachten aus Essigester weitere 200 mg **5** vom Schmp. $222-224^\circ$, Gesamtausb. 700 mg (20%).

Der Abdampfrückstand der Fractionen 3 und 4 wurde durch DC-Vergleich als etwa 1:1:1-Gemisch der Substanzen **4b**, **5** und einem — nicht isolierbaren — dritten Produkt, bei dem es sich wahrscheinlich um das primäre Cyclisierungsprodukt des Esters **3b**, also um **7** handelte, identifiziert.

Aus den Fractionen 6–20 ließen sich durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester (1:1) 700 mg (21%) **4b** vom Schmp. $191-197^\circ$ isolieren (Mischprobe, laut DC-Vergleich mit Laufmittel Chloroform/Essigester 9:1 durch geringe Mengen **7** verunreinigt).

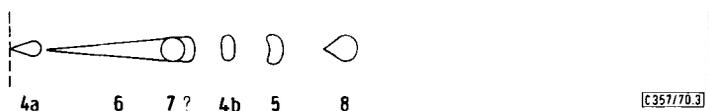
Bei 120° : 4.2 g (10 mMol) *o.o'.o''*-Nitrilo-tribenzoessäure-trimethylester (**3b**) wurden mit 185 g Polyphosphorsäure 16–20 Stdn. bei ca. 120° gerührt. Man verfuhr wie beim 90° -Versuch: 1.45 g (4.5 mMol, 45%) graugelb gefärbtes Triketon **6** und 550 mg (1.7 mMol, 17%) der Säure **4a** vom Zers.-P. ca. $315-320^\circ$ (DC-Vergleich).

Der Chloroform/Aceton-Extrakt wurde auf ca. 10 ccm eingengt. Spuren Triketon **6** wurden abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand zweimal aus 15–20 ccm Essigester umkristallisiert: 450 mg (1.4 mMol, 14%) **4b** in gelblichen Kristallen vom Schmp. $196-198^\circ$ (Mischprobe, DC-Vergleich).

Der gelbe Abdampfrückstand der Mutterlaugen (Schmp. $150-190^\circ$) war laut DC-Vergleich ein Gemisch von **4b**, dem Diketon **8** und sehr wenig Ester **5**.

Ließ man eine Lösung dieses Gemisches in 1.2-Dichlor-äthan langsam eindunsten, dann kristallisierten **4b** und **8** nebeneinander. Sie wurden auf Grund ihrer unterschiedlichen Kristallform (**4b** grobkörnig; **8** lange Spieße) teilweise getrennt und durch Schmp. und Mischprobe identifiziert.

Wegen der großen Bedeutung von DC-Vergleichen für die Identifizierung der diversen Cyclisierungsprodukte des Esters **3b** ist in Abbild. 3 ein typisches DC eines Gemisches der Substanzen **6**, **4a**, **4b**, **8**, **7** und **5** wiedergegeben.



Abbild. 3. Dünnschichtchromatogramm aller Cyclisierungsprodukte von **3b** mit Chloroform/Essigester (9:1) als Laufmittel. Farben der einzelnen Flecke: **8** und **5**: intensiv gelb; **6**: schwach gelblich, beim Bestrahlen mit UV-Licht grünliche Fluoreszenz; **4b** und **7**: erst beim Bestrahlen mit UV-Licht deutlich wahrnehmbare blaue Fluoreszenz; **4a**: blau fluoreszierend

Cyclisierung von 5.9-Dihydro-chino[3.2.1-de]acridin-dion-(5.9)-carbonsäure-(1)-methylester (5): Aus 1.8 g (5 mMol) **5** wurden nach 20stdg. Reaktion mit 40 ccm konz. Schwefelsäure bei ca. 100° und üblicher Aufarbeitung 1.0 g (62%) Triketon **6** (Dünnschicht-Vergleich) von schwach graugrüner Farbe erhalten.

Cyclisierung der Säure 4a oder ihres Methylesters 4b: 1.6 g (5 mMol) **4a** oder 1.65 g (5 mMol) ihres Methylesters **4b** wurden mit 55.5 g Polyphosphorsäure 16–20 Stdn. bei ca. 160° gerührt. Bei der Hydrolyse der tiefroten Lösung mit 200 ccm kaltem Wasser entstand ein gelbbrauner Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet wurde. Zweimaliges Umkristallisieren aus 40 ccm Toluol und 20 ccm 1.2-Dichlor-äthan ergab 1.1 g (74%) Diketon **8** (Mischprobe, DC-Vergleich) vom Schmp. $256-258^\circ$.

Weitere Darstellung des Diketons **8**: 18.1 g (50 mMol) *N,N*-Bis-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-anilin wurden 16–20 Stdn. mit 925 g Polyphosphorsäure bei ca. 160° gerührt. Die etwa 90° warme, tiefrote Lösung goß man langsam unter Rühren auf 1.5 l Wasser, saugte nach Erkalten ab, wusch neutral, trocknete und kristallisierte aus 300 ccm Toluol/Chloroform (5:1) um: 9.05 g (61%) große, gelbe, oberflächlich braun verfärbte Nadeln vom Schmp. 255–257.5° (Mischprobe, DC-Vergleich).

Darstellung der Ketone 10, 11 und 12

Acridon-(9) (9): Das graugrüne Produkt vom Schmp. 341–344° (Lit.³⁴): 354°) der Firma Schuchardt enthielt u. a. Diphenylamin und wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Dabei eluierte man Diphenylamin mit Petroläther (60–70°) und danach DC-einheitliches **9** mit Chloroform/Essigester (4:1).

*10-Phenyl-acridon-(9) (10)*¹⁰: 9.1 g (30 mMol) *N,N*-Diphenyl-anthranilsäure-methylester wurden mit 370 g Polyphosphorsäure 16–20 Stdn. bei ca. 125° gerührt. Nach Hydrolyse wie oben mit 700 ccm kaltem Wasser wurde abgesaugt, gewaschen und noch feucht mit 150 ccm Äthanol solange unter Rühren ausgekocht, bis eine feine Suspension entstanden war. Nach Erkalten wurde das Produkt abgesaugt, mit 50proz. Äthanol neutral gewaschen, getrocknet und in heißem Toluol aufgenommen. Man filtrierte von schwarzem Schlamm ab und engte auf ca. 70 ccm ein: graugelbe, glitzernde Kriställchen vom Schmp. 271–273°, 6.55 g (81%). Die an Kieselgel gereinigte einheitliche Verbindung schmolz bei 273–275° (Lit.¹⁰): 276°).

*8H-Indolo[3.2.1-de]acridin-on-(8) (11)*¹¹: Darstellung wie oben aus 9.05 g (30 mMol) 2-[Carbazolyl-(9)]-benzoesäure-methylester und 370 g Polyphosphorsäure bei 140°. Aus Toluol 6.4 g (23.7 mMol, 79%) kleine, gelbe, verfilzte Fasern vom Schmp. 178–180°. Der Schmp. der an Kieselgel gereinigten Verbindung betrug 181.5–182.5° (Lit.¹¹): 180–181°).

*7.11-Dihydro-benz[1.8]indolizino[2.3.4.5-defg]acridin-dion-(7.11) (12)*¹²: Die zur Cyclisierung benötigte 2-[Carbazolyl-(9)]-isophthalsäure wurde nach Gilman¹²) durch Metallierung von 40 g (164.4 mMol) 9-Phenyl-carbazol mit 500 mMol *n*-Butyllithium – allerdings in Petroläther (40–60°) anstatt in Äther – und anschließende Carboxylierung dargestellt. Die mehrmals aus Äthanol umkristallisierte Säure (4.4 g, 7%) schmolz bei 265–270°, nach zwei weiteren Umkristallisationen aus Essigester bei 270–272° (Lit.¹²): 273–274°).

3.3 g (10 mMol) 2-[Carbazolyl-(9)]-isophthalsäure wurden mit 185 g Polyphosphorsäure 16–20 Stdn. bei ca. 140° gerührt. Nach Hydrolyse und weiterer Aufarbeitung, wie vorstehend beschrieben, wurde das grüne Reaktionsprodukt mit etwa 250 ccm Xylol ausgekocht. Man filtrierte heiß vom schwarzgrünen Schlamm ab, wusch mit heißem Xylol und engte auf ca. 30 ccm ein: 1.6 g des Ketons **12** in gelben, faserigen Kristallen, die sich zwischen 375 und 385° unter Schwarzfärbung zersetzten. Die an Kieselgel gereinigte, einheitliche Verbindung zersetzte sich zwischen 380 und 390° (Lit.¹²): 228–230°(!).

C₂₀H₉NO₂ (295.3) Ber. C 81.35 H 3.07 N 4.74 Gef. C 80.98 H 3.23 N 4.77

³⁴) C. F. H. Allen und G. H. W. McKee, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 15 (1955).