

Synthese von *N*-acylierten 5,10-Dihydrophenazin-Verbindungen

Markus Mikulla* und Rolf Mülhaupt

Freiburger Materialforschungszentrum und Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, Stefan-Meier Straße 31, D-79104 Freiburg, Germany

Eingegangen am 9. März 1994

Key Words: Phenazines, 5,10-dihydro-

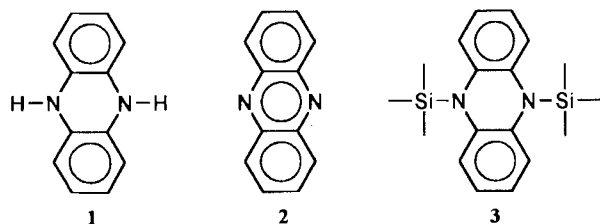
Synthesis of *N*-Acylated Derivatives of 5,10-Dihydrophenazine

A family of *N*-mono- and *N,N'*-diacylated 5,10-dihydrophenazines (**4–26**) was prepared by reaction of 5,10-dihydrophenazine (**1**) or the corresponding 5,10-bis(trimethylsilyl) derivative (**3**) with acyl chlorides. 5,10-Bis(4-nitrobenzoyl)-5,10-di-

hydrophenazine (**11**) was hydrogenated to the new aromatic diamine **21** which is an interesting starting material for polymer syntheses.

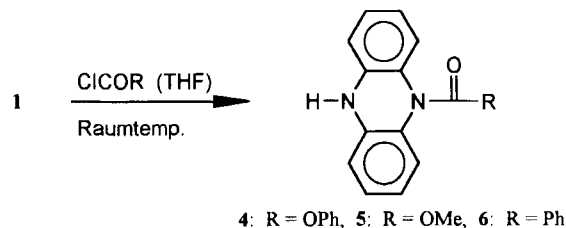
Obwohl 5,10-Dihydrophenazin (**1**) schon 1873 beschrieben wurde^[1], sind bisher nur wenige 5,10-diacylierte Derivate von **1** bekannt^[2–9]. Die Gründe dafür dürften zum einen in der geringen Nucleophilie der sekundär-aromatischen Aminogruppen liegen, zum anderen in der hohen Oxidationsempfindlichkeit von **1**, insbesondere in Lösung. Bei der Oxidation wird Phenazin (**2**) gebildet, das sich wiederum zu **1** reduzieren läßt^[1,8,10–12].

In der Literatur wurde die elektrochemische reduktive Acylierung von **2** mit Chlorameisensäure-methylester unter Bildung von 5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-dimethylester beschrieben^[5]. Die Metallierung von **2** mit Natrium in Dimethoxyethan führte nach Umsetzung mit Chlorameisensäure-ethylester zu 5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-diethylester^[9]. Durch Erhitzen von **2** mit Acetanhydrid und Eisessig in Gegenwart von Zink wurde 5,10-Diacetyl-5,10-dihydrophenazin hergestellt^[3]. Die gleiche Substanz wurde auch durch Erhitzen von **1** oder 5,10-Bis(trimethylsilyl)-5,10-dihydrophenazin (**3**) mit Acetanhydrid erhalten^[4,7,8]. Dabei wurde deutlich, daß nach erfolgter Acylierung einer Aminogruppe die Zweitacylierung erschwert war. Dadurch ist die gezielte Synthese monoacylierter Derivate von **1** möglich^[4].



Wir beschreiben hier die Synthese einiger neuer Verbindungen in der Klasse der *N*-acylierten 5,10-Dihydrophenazine. Dabei wurden symmetrisch und unsymmetrisch substituierte diacylierte Derivate von **1** und monoacylierte Verbindungen hergestellt. Einige bekannte Substanzen wurden auf neuen Synthesewegen erhalten.

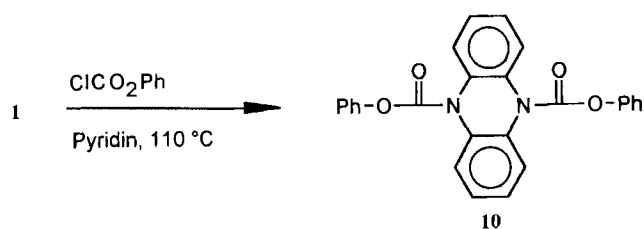
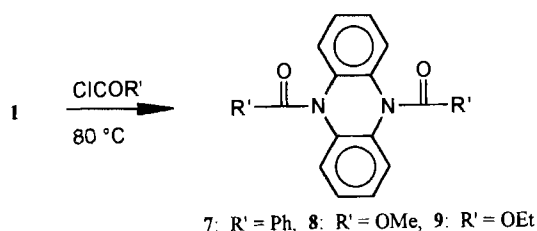
Acylierungen von **1** mit Carbonsäurechloriden führten bei Raumtemperatur im allgemeinen zu monoacylierten Produkten (40–59%). Die 5-Acyl-5,10-dihydrophenazine **4–6** waren gegenüber **1** deutlich weniger oxidationsempfindlich und konnten ohne Schutzgasatmosphäre isoliert werden. In Lösung wurde erst nach einigen Stunden eine Rotfärbung beobachtet, die auf oxidative Radikalbildung hinweist^[8,13,14]. Im ¹H-NMR-Spektrum verschwanden dabei das typische NH-Signal bei $\delta \cong 6$ und zum Teil auch Signale im angrenzenden Aromatenbereich. Die gleiche langsame Rotfärbung fand sich auch im entwickelten Dünnschichtchromatogramm, so daß die Identifizierung der monoacylierten Spezies im DC erleichtert war.



Wurde **1** mit einem Überschuß eines nicht oxidierenden, flüssigen Carbonsäurechlorids erhitzt, so entstand das entsprechende 5,10-diacylierte Derivat **7–9** in guter Ausbeute (54–79%). Der dabei freiwerdende Chlorwasserstoff störte die Acylierung aufgrund der geringen Basizität von **1** nicht. Die Umsetzung zum diacylierten Produkt (**10**) verlief auch beim Erhitzen von **1** mit Chlorameisensäure-phenylester in Pyridin erfolgreich (74%), während mit Chlorameisensäure-methyl- und -ethylester ein Produktgemisch erhalten wurde, das neben der monoacylierten Spezies nur ca. 15% (GC) der diacylierten Verbindung enthielt^[5,9]. Offenbar spielte hier die geringere Nucleophilie der aliphatischen Säurechloride eine entscheidende Rolle.

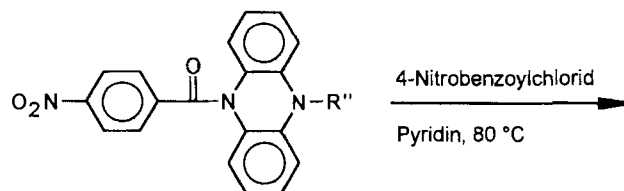
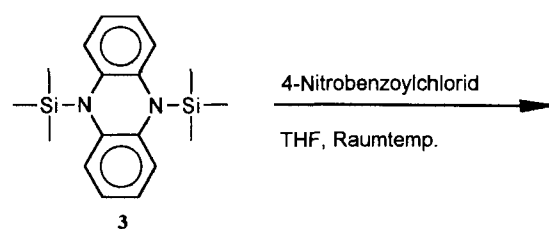
Experimente zur reduktiven Acylierung von **2** mit Natrium und 4-Nitrobenzoylchlorid in Tetrahydrofuran verliefen erfolglos. Bei Versuchen zur Acylierung von **1** oder **3**

mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin trat Oxidation ein, wobei nahezu quantitativ **2** gebildet wurde. Die Acylierung gelang jedoch, wenn ausgehend von **3** in Tetrahydrofuran gearbeitet wurde. Dabei wurde zunächst ein Produktgemisch aus di- und monoacylierter Spezies erhalten (**11**, **12**). Dieses konnte in Pyridin weiter acyliert werden zu 5,10-Bis(4-nitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin (**11**). Die silylierte Verbindung **3** wurde nach einer Vorschrift von Birkofer aus **2** hergestellt^[7]. Es zeigte sich, daß die Rohisolierung von **3** für die weitere Umsetzung ausreichte, und die Ausbeute an **11** (33%) gegenüber der Verwendung von reinem **3** nicht beeinträchtigt wurde. In gleicher Weise führte die Umsetzung mit Chlorameisensäure-(4-nitrophenyl)ester zu 5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-bis(4-nitrophenyl)ester (**13**, 39%), wobei 5,10-Dihydrophenazin-5-carbonsäure-(4-nitrophenyl)ester (**14**) als Zwischenprodukt entstand.

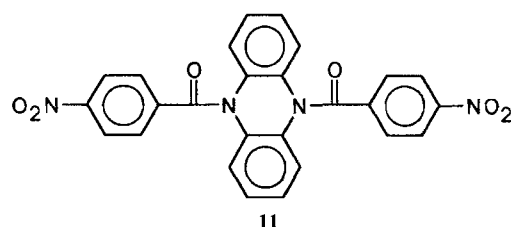


Durch Erhitzen von **1** mit 0.4 äquivalenten Terephthaloyldichlorid in Pyridin konnte nach Kristallisation Terephthaloyl-5',5''-bis(5,10-dihydrophenazin) (**15**) mit 85% Ausbeute erhalten werden. In analoger Art wurde auch Isophthaloyl-5',5''-bis(5,10-dihydrophenazin) (**16**, 77%) hergestellt. Dabei wirkte sich die Erschwerung der Zweitacylierung auf die Produktbildung günstig aus, so daß keine oligomeren Kondensationsprodukte beobachtet wurden. Die Verbindung **15** ließ sich durch Erhitzen mit Benzoylchlorid zu Terephthaloyl-5',5''-bis(10-benzoyl-5,10-dihydrophenazin) (**17**, 85%) weiteracylieren.

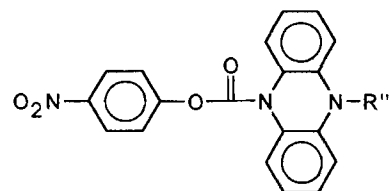
Umsetzungen von **15** und **16** mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin führten zu Terephthaloyl-5',5''-bis[10-(4-nitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin] (**18**, 77%) und Isophthaloyl-5',5''-bis[10-(4-nitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin] (**19**, 96%). Die monoacylierte Verbindung **5** wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin umgesetzt, wobei 10-(3,5-Dinitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin-5-carbonsäuremethylester (**20**) als unsymmetrisch substituierte diacylierte Verbindung mit 63% Ausbeute erhalten wurde. Allgemein kann damit gesagt werden, daß 5-monoacylierte 5,10-Dihydrophenazine in Pyridin mit aromatischen Carbonsäurechloriden in guten Ausbeuten acyliert werden können, wobei 5,10-diacylierte Derivate entstehen.



11: R'' = 4-Nitrobenzoyl, 12: R'' = H



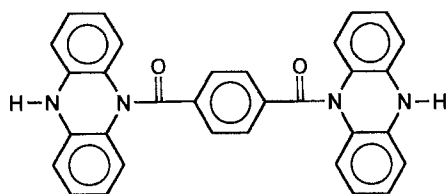
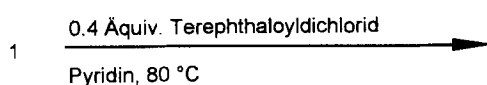
analog:



13: R''' = 4-Nitrophenylcarboxyl, 14: R''' = H

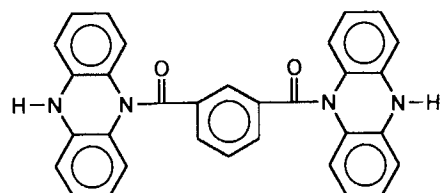
Die dinitroterminierten Verbindungen **11** und **19** ließen sich durch Erhitzen mit Cyclohexen, Palladium/Aktivkohle in Tetrahydrofuran^[15] in hohen Ausbeuten zu 5,10-Bis(4-aminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin (**21**, 89%) und Isophthaloyl-5',5''-bis[10-(4-aminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin] (**22**, 94%) reduzieren. Entsprechende Umsetzungen mit **18** verliefen aufgrund der schlechten Löslichkeit in Tetrahydrofuran oder Dioxan unvollständig und unter teilweiser Zersetzung. Reduktionsversuche mit **13** und **20** ergaben zwar als Hauptprodukte die entsprechenden Diamine, als Nebenprodukte wurden aber durch Amidspaltung monoacylierte Verbindungen erhalten. Dabei wurden Terephthaloyl-5',5''-bis[10-(4-aminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin] (**23**), 5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-bis(4-aminophenyl)ester (**24**) und 10-(3,5-Diaminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin-5-carbonsäure-methylester (**25**) NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Das Dicarbamat **13** reagierte mit Butylamin bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu *N,N'*-Dibutyl-5,10-dihydrophenazin-5,10-dicarboxamid (**26**). Dabei wurden keine Nebenprodukte gefunden. Mit Anilin wurde auch beim Er-

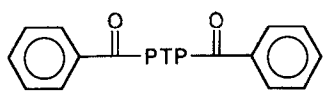


15 (= H-PTP-H)

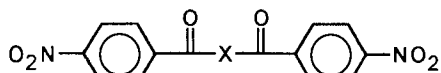
analog:



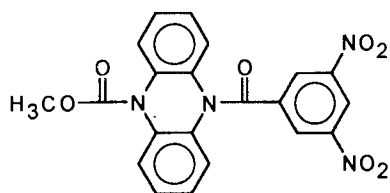
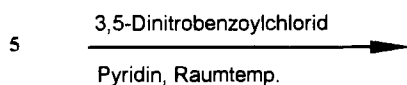
16 (= H-PIP-H)



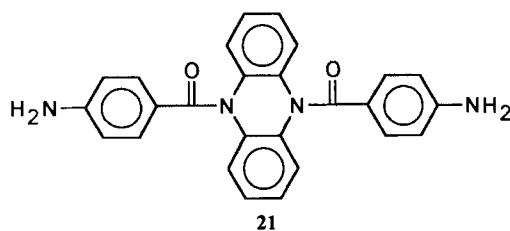
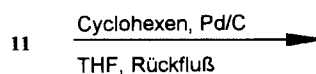
17



18: X = PTP, 19: X = PIP

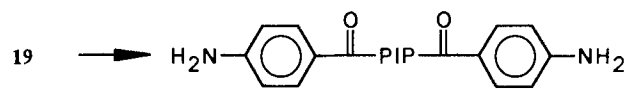


20

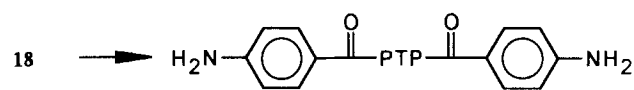


21

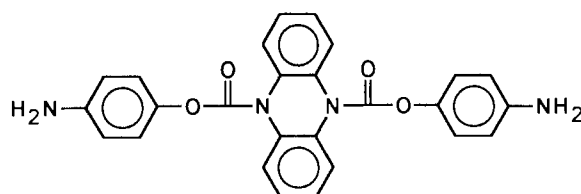
analog:



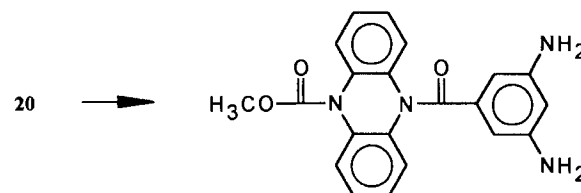
22



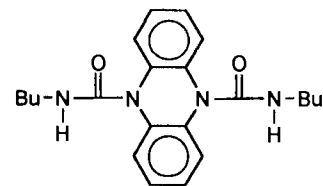
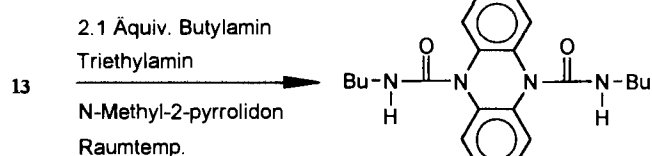
23



24



25



26

hitzen keine Substitution beobachtet. Analoge Versuche mit dem phenoxyterminierten Dicarbat **10** ergaben bei Raumtemperatur keinen Umsatz. Unter drastischen Bedingungen wurde mit Butylamin Substitution unter Bildung von *N,N'*-Dibutylharnstoff und **2** erreicht.

Anhand dieser Beispiele ist ersichtlich, da\u00df prinzipiell eine Vielzahl von *N*-acylierten Derivaten von **1** synthetisch zug\u00e4nglich ist. Dabei k\u00f6nnen neben der direkten Acylierung von **1** oder **3** sowie der reduktiven Acylierung von **2** auch

Folgereaktionen wie Reduktion oder Substitution zur Anwendung kommen.

Wir danken der *Hoechst AG* f\u00fcr die Unterst\u00fctzung des Projektes.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer, 298, KBr. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM 250 oder ARX 300. – $^{13}\text{C-NMR}$ (breitbandenkoppelt): Bruker, ARX 300. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Linkam, TMS 90. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer, 240 C. – UV: Perkin-Elmer, Lambda 2.

Lösungsmittel: Pyridin wurde mit Calciumhydrid getrocknet und unter Argon destilliert. – Tetrahydrofuran und Cyclohexen wurden mit Natrium getrocknet und unter Argon destilliert.

5,10-Dihydrophenazin (1)^[12]: 14.0 g (77.7 mmol) Phenazin werden unter Argon in 400 ml Ethanol in der Siedehitze gelöst. Man tropft eine Lösung von 28.0 g Natriumdithionit (85%, 136.6 mmol) in 400 ml Wasser innerhalb 1 h zu. Unter Abkühlen auf Raumtemp. wird 2.5 h gerührt, unter Argon filtriert, mit 100 ml Wasser gewaschen und 10 h i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Produkt wird als staubfeiner, hellgrüner Feststoff erhalten; Ausb. 13.9 g (98%).

5,10-Dihydrophenazin-5-carbonsäure-phenylester (4): Unter Argon werden in 40 ml THF 1.98 g (10.9 mmol) **1** gelöst, und die Lösung wird mit 2.0 ml Pyridin versetzt. Man tropft innerhalb 5 min 2.8 ml (22.0 mmol) Chlorameisensäure-phenylester zu und rührt 3.5 h bei Raumtemp. Der Ansatz wird i. Vak. (10 Torr) bei 70°C eingengt und in Essigester aufgenommen. Die dunkle Lösung wird durch Kieselgel filtriert und wiederum eingengt. Dabei wird ein gelbbraunes Öl erhalten, das nach Zugabe von Methanol in farblosen Nadeln kristallisiert; Schmp. 204–205°C (MeOH), Ausb. 1.44 g (44%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3350 cm⁻¹ (NH), 1720 (CO), 1595 (NH). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.59–7.52 (m, 2H), 7.42–7.33 (m, 2H), 7.27–7.17 (m, 3H), 7.11–7.03 (m, 2H), 7.01–6.92 (m, 2H), 6.75–6.68 (m, 2H), 5.98 (s, NH, 1H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 152.66, 151.03, 139.55, 129.33, 126.48, 125.86, 125.64, 125.40, 121.64, 121.05, 114.19. – C₁₉H₁₄N₂O₂ (302.3): ber. C 75.48, H 4.67, N 9.27; gef. C 75.32, H 4.78, N 9.08.

Analog: **5,10-Dihydrophenazin-5-carbonsäure-methylester (5)**^[5]: Farblose Nadeln, Schmp. 166–167°C (Aceton/MeOH) (Lit.^[5]: 171–172°C); Ausb. 59%. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3340 cm⁻¹ (NH), 1695 (CO), 1595 (NH). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.44–7.39 (m, 2H), 7.10–7.02 (m, 2H), 6.99–6.91 (m, 2H), 6.74–6.69 (m, 2H), 5.82 (s, NH, 1H), 3.81 (s, CH₃, 3H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 154.71 (CO), 139.41, 126.33, 126.20, 125.55, 121.02, 114.00, 53.29 (CH₃). – C₁₄H₁₂N₂O₂ (240.3): ber. C 69.99, H 5.03, N 11.66; gef. C 69.87, H 5.09, N 11.54.

5-Benzoyl-5,10-dihydrophenazin (6)^[4]: 560 mg (3.1 mmol) **1** werden unter Argon 3 h mit 5 ml Benzoylchlorid gerührt. Nach Einengen i. Vak. bei 40°C wird der Ansatz in 100 ml Essigester aufgenommen und mit 100 ml 0.5 M KOH 30 min geschüttelt. Die Phasen werden getrennt. Man wäscht die organische Phase mit 50 ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und engt ein. Der Rückstand wird aus Aceton/MeOH kristallisiert. Man erhält farblose Nadeln; Schmp. 221–223°C (Aceton/MeOH) (Lit.^[4]: 224–225°C); Ausb. 350 mg (40%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3310 cm⁻¹ (NH), 1650 (CO). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.37 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.33–7.17 (m, 5H), 7.03 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 6.78 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 6.13 (s, NH, 1H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 168.95 (CO), 139.48, 135.59, 130.04, 128.81, 127.89, 127.52, 126.33, 125.38, 121.04, 113.89. – C₁₉H₁₄N₂O (286.3): ber. C 79.70, H 4.93, N 9.78; gef. C 80.01, H 4.98, N 10.10.

5,10-Dibenzoyl-5,10-dihydrophenazin (7): Unter Argon werden 900 mg (4.9 mmol) **1** mit 11.5 ml Benzoylchlorid versetzt und 5 h auf 80°C erhitzt. Die klare grüne Lösung wird in 100 ml Essigester aufgenommen und zweimal mit je 50 ml 1 M NaOH 15 min geschüttelt. Nach Phasentrennung wird mit 40 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand kristallisiert aus MeOH als farbloser Feststoff; Schmp. 202–203°C (MeOH), Ausb. 1.04 (54%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (CO). – UV/Vis (THF): λ_{max} = 278 nm. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.56–7.34 (m, 10H), 7.34–7.23 (m, 4H), 7.11–7.00 (m, 4H).

– ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 168.05 (CO), 136.39, 134.82, 130.94, 129.12, 128.25, 125.67, 124.99. – C₂₆H₁₈N₂O₂ (390.4): ber. C 79.98, H 4.65, N 7.17; gef. C 80.04, H 4.83, N 7.17.

Analog: **5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-dimethylester (8)**^[5]: Farbloser Feststoff, Schmp. 159–160°C (Aceton/Hexan) (Lit.^[5]: 161–162°C); Ausb. 77%. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.61–7.53 (m, 4H), 7.25–7.18 (m, 4H), 3.85 (s, CH₃, 6H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 153.32 (CO), 135.32, 125.50, 124.73, 53.41 (CH₃). – C₁₆H₁₄N₂O₄ (298.3): ber. C 64.42, H 4.73, N 9.39; gef. C 64.38, H 4.59, N 9.28.

5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-diethylester (9)^[9]: Farbloser Feststoff, Schmp. 121°C (Aceton/Hexan) (Lit.^[9]: 140°C, MeOH); Ausb. 79%. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.62–7.54 (m, 4H), 7.24–7.16 (m, 4H), 4.31 (q, *J* = 8 Hz, CH₂, 4H), 1.35 (t, *J* = 8 Hz, CH₃, 6H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 152.75 (CO), 135.30, 125.22, 124.63, 62.61 (CH₂), 14.27 (CH₃). – C₁₈H₁₈N₂O₄ (326.4): ber. C 66.25, H 5.56; gef. C 66.24, H 5.54.

5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-diphenylester (10): Unter Argon werden 12.0 g (65.9 mmol) **1** und 400 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in 150 ml Pyridin gelöst. Innerhalb 10 min werden 26 ml (32.34 g, 206.6 mmol) Chlorameisensäure-phenylester zugegeben. Der Ansatz wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, und dann i. Vak. (10 Torr) bei 100°C eingengt. Man nimmt den schwarzen Rückstand in 500 ml Ether/Aceton auf und extrahiert mit 250 ml Wasser. Die wäßrige Phase wird mit 250 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und eingengt. Der Rückstand wird in Essigester bei 60°C gelöst und die Lösung durch Kieselgel filtriert. Nach Einengen zur Trockne wird aus Aceton kristallisiert. Das Produkt wird dabei in Form reinweißer Nadeln erhalten; Schmp. 228–230°C (Aceton), Ausb. 20.6 g (74%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.91–7.82 (m, 4H), 7.50–7.42 (m, 4H), 7.38–7.24 (m, 10H). – ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 150.74, 150.69, 134.99, 129.50, 126.05, 124.90, 122.11. – C₂₆H₁₈N₂O₄ (422.4): ber. C 73.92, H 4.30, N 6.63; gef. C 73.92, H 4.43, N 6.40.

5,10-Bis(4-nitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin (11): Unter Argon werden 7.0 g (1.01 mol) Lithiumpulver mit 300 ml THF und 140 ml (120.4 g, 1.11 mol) Chlortrimethylsilan versetzt. Man tropft innerhalb von 70 min eine Lösung von 25.2 g (140 mmol) **2** in 350 ml THF unter Kühlung zu und rührt noch 2 h bei Raumtemp. Der gelbbraune Ansatz enthält dann einen weißen Niederschlag. Man filtriert unter Schutzgas, engt das Filtrat auf 150 ml ein und gibt 500 ml Hexan zu. Nach Erwärmen auf 60°C wird nochmals filtriert und das Filtrat zur Kristallisation eingengt. Dabei tritt häufig Übersättigung auf. Das Produkt kristallisiert in farblosen bis gelben Blättchen. Die Substanz wird in 200 ml THF gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Eis/Wasser zu einer Lösung von 50 g (269 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid in 100 ml THF getropft. Der Ansatz färbt sich dabei dunkelrot. Man rührt über Nacht bei Raumtemp. und engt ein. Das erhaltene zähe, tiefrote Öl wird mit 700 mg DMAP versetzt und in 240 ml Pyridin unter Erwärmen auf 80°C gelöst. Man tropft eine Lösung von 30.0 g (162 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid in 35 ml THF zu und rührt noch 5 h bei 80°C. Die dunkle Lösung wird in 1.5 l Wasser gegossen. Man gibt 300 ml Essigester zu, schüttelt, trennt die flüssigen Phasen und filtriert. Der abgetrennte Feststoff wird mit 300 ml kaltem Aceton extrahiert und nach Filtrieren aus Aceton/MeOH kristallisiert; gelber Feststoff, Schmp. 285–286°C (Aceton/MeOH), Ausb. 22.2 g (33%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3120, 3090 cm⁻¹ (CH), 1670 (CO), 1530 (NO₂). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.23–8.16 (m, 4H),

7.68–7.61 (m, 4H), 7.50–7.41 (m, 4H), 7.20–7.12 (m, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 165.71 (CO), 148.35, 141.47, 135.19, 130.19, 126.07, 125.11, 123.61. – C₂₆H₁₆N₄O₆ (480.4): ber. C 65.00, H 3.36, N 11.66; gef. C 64.90, H 3.45, N 11.78.

5-(4-Nitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin (**12**)^[14]: Durch aufwendige Kristallisation des Zwischenproduktes (Gemisch aus **11** und **12**) aus Aceton/Hexan und Aceton/MeOH; rotorangefarbener Feststoff, Schmp. 212–215°C (Lit.^[14] 211–213°C). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3340 cm⁻¹ (NH), 1655 (CO). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.13–8.06 (m, 2H), 7.55–7.48 (m, 2H), 7.25–7.17 (m, 2H), 7.13–7.04 (m, 2H), 6.88–6.77 (m, 4H), 6.21 (s, NH, 1H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 166.69 (CO), 148.32, 141.83, 139.27, 129.75, 127.04, 126.58, 125.22, 123.27, 121.32, 114.18.

Analog: *5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-bis(4-nitrophenyl)ester* (**13**): Das Rohprodukt wird in THF gelöst und die Lösung mit Kieselgel zum Sieden erhitzt. Es wird filtriert und aus THF kristallisiert; beiger Feststoff, Schmp. 268–270°C (THF), Ausb. 39%. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (CO), 1525 (NO₂). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.36–8.29 (m, 4H), 7.80–7.72 (m, 4H), 7.53–7.45 (m, 4H), 7.40–7.31 (m, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 155.51 (CO), 149.76, 145.20, 134.75, 126.24, 125.18, 124.91, 123.39. – C₂₆H₁₆N₄O₈ (512.4): ber. C 60.94, H 3.15, N 10.93; gef. 61.02, H 3.22, N 10.52.

5,10-Dihydrophenazin-5-carbonsäure-(4-nitrophenyl)ester (**14**): Durch Kristallisation des Gemisches von **13** und **14** aus Aceton/Hexan; gelber Feststoff, Schmp. 238–240°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3360 cm⁻¹ (NH), 1725 (CO), 1525 (NO₂). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.29–8.22 (m, 2H), 7.55–7.50 (m, 2H), 7.43–7.37 (m, 2H), 7.18–7.10 (m, 2H), 7.05–6.96 (m, 2H), 6.84–6.78 (m, 2H), 5.98 (s, NH, 1H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 155.80 (CO), 149.98, 139.44, 134.68, 126.95, 126.60, 125.40, 125.32, 122.23, 121.36, 114.33.

Terephthaloyl-5',5''-bis(5,10-dihydrophenazin) (**15**): Unter Argon werden 12.90 g (70.8 mmol) **1** und 100 mg DMAP in 130 ml Pyridin gelöst. Man setzt eine Lösung von 5.50 g (27.1 mmol) Terephthaloyldichlorid in 20 ml THF zu und erhitzt 5 h auf 80°C. Der Ansatz wird i. Vak. auf ca. 40 ml eingengt, und man überführt das dunkle Öl mit wenig Aceton in 300 ml Wasser. Nach Filtrieren wird der abgetrennte Feststoff aus Aceton/MeOH kristallisiert; gelber Feststoff, Schmp. 302–303°C (Aceton/MeOH), Ausb. 11.39 g (85%). – ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Aceton): δ = 8.22 (s, NH, 2H), 7.26 (s, 4H), 7.24–7.18 (m, 4H), 7.10–7.03 (m, 4H), 6.98–6.92 (m, 4H), 6.83–6.75 (m, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 167.37 (CO), 141.14, 136.95, 127.99, 126.61, 126.35, 124.76, 120.00, 114.10. – C₃₂H₂₂N₄O₂ (494.6): ber. C 77.72, H 4.48, N 11.33; gef. C 77.92, H 4.68, N 11.53.

Analog: *Isophthaloyl-5',5''-bis(5,10-dihydrophenazin)* (**16**): Gelber Feststoff, Schmp. 299–300°C (Aceton/MeOH), Ausb. 77%. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3310 cm⁻¹ (NH), 1645 (CO). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.59 (t, *J* = 2 Hz, 1H), 7.25–7.15 (m, 6H), 7.09–7.01 (m, 5H), 6.85–6.76 (m, 8H), 6.13 (s, NH, 2H). – ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 167.35 (CO), 140.15, 135.87, 129.38, 128.88, 127.49, 126.56, 126.49, 124.83, 119.95, 114.16. – C₃₂H₂₂N₄O₂ (494.6): ber. C 77.72, H 4.48, N 11.33; gef. C 77.46, H 4.68, N 11.18.

Terephthaloyl-5',5''-bis(10-benzoyl-5,10-dihydrophenazin) (**17**): Unter Argon werden 0.99 g (2.0 mmol) **15** mit 10 ml Benzoylchlorid versetzt, und es wird 6 h auf 80°C erhitzt. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag. Der Ansatz wird in 100 ml Essigester gegossen und filtriert. Man kocht den Rückstand mit 10 ml Aceton auf, läßt erkalten und filtriert erneut. Der erhaltene weiße Feststoff

schmilzt bei 337–338°C; Ausb. 1.19 g (85%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.50–7.36 (m, 14H), 7.32–7.23 (m, 8H), 7.12–7.01 (m, 8H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 167.98, 166.92 (CO), 137.05, 136.47, 135.83, 134.72, 131.07, 129.12, 128.97, 128.30, 126.00, 125.69, 125.05, 124.95. – C₄₆H₃₀N₄O₄ (702.8): ber. C 78.62, H 4.30, N 7.97; gef. C 78.66, H 4.25, N 7.92.

Isophthaloyl-5',5''-bis[10-(4-nitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin] (**19**): In 100 ml Pyridin werden unter Argon 4.04 g (8.17 mmol) **16**, 3.79 g (20.42 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 100 mg DMAP gelöst. Man erhitzt 5 h auf 80°C, wobei ein gelber Niederschlag entsteht. Der Ansatz wird in 1 l Wasser gegossen und filtriert. Der abgetrennte Feststoff wird mit 100 ml Wasser und 100 ml MeOH gewaschen und aus THF/MeOH kristallisiert; hellgelber Feststoff, Schmp. 331–333°C (THF/MeOH), Ausb. 6.24 g (96%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (CO), 1530 (NO₂). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.30 (d, *J* = 9 Hz, 4H), 7.94 (s, 1H), 7.75 (d, *J* = 9 Hz, 4H), 7.52–7.42 (m, 10H), 7.23–7.10 (m, 9H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 166.60, 165.71 (CO), 149.00, 140.55, 136.00, 135.44, 135.16, 131.48, 130.25, 126.41, 126.23, 125.31, 125.06, 123.77. – C₄₆H₂₈N₆O₈ (792.8): ber. C 69.69, H 3.56, N 10.60; gef. C 69.85, H 3.63, N 10.40.

Analog: *Terephthaloyl-5',5''-bis[10-(4-nitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin]* (**18**): Hellgelber Feststoff, Schmp. 357–359°C (THF, Zers.), Ausb. 77%. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1675 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.12 (d, *J* = 10 Hz, 4H), 7.77 (d, *J* = 10 Hz, 4H), 7.63 (s, 4H), 7.51–7.41 (m, 8H), 7.15–7.07 (m, 8H). – ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 166.78, 165.68 (CO), 148.21, 141.46, 137.10, 135.64, 135.15, 130.13, 128.65, 125.92, 125.10, 123.45. – C₄₆H₂₈N₆O₈ (792.8): ber. C 69.69, H 3.56, N 10.60; gef. C 69.88, H 3.69, N 10.32.

10-(3,5-Dinitrobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin-5-carbonsäuremethylester (**20**): Man gibt 520 mg (2.16 mmol) **5**, 50 mg DMAP und 750 mg (3.25 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid unter Argon zusammen und fügt 15 ml Pyridin hinzu. Unter Rühren bei Raumtemp. entsteht eine dunkelrote Lösung. Nach 20 min zeigt der Ansatz eine gelbe Färbung und enthält einen Niederschlag. Man rührt noch 3 h, überführt den Ansatz in 60 ml Hexan, filtriert und kristallisiert aus Aceton; gelber Feststoff, Schmp. 279–282°C (Aceton), Ausb. 590 mg (63%), Zers. an der Luft. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.03 (t, *J* = 2 Hz, 1H), 8.56 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 7.77–7.71 (m, 2H), 7.39–7.27 (m, 4H), 7.19–7.10 (m, 2H), 4.02 (s, CH₃, 3H). – C₂₁H₁₄N₄O₇ (434.4): ber. C 58.07, H 3.25, N 12.90; gef. C 58.21, H 3.32, N 12.74.

5,10-Bis(4-aminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin (**21**): Man setzt 7.77 g (16.2 mmol) **11** und 500 mg Palladium/Aktivkohle (10%) unter Argon, gibt 160 ml THF sowie 48 ml Cyclohexen zu und erhitzt 2 d unter Rückfluß. Der Katalysator wird durch Abfiltrieren entfernt. Man trocknet mit Natriumsulfat, engt ein und kristallisiert aus MeOH/2-PrOH. Dabei wird ein hell beigefarbener Feststoff erhalten; Schmp. 274–276°C (MeOH/2-PrOH), Ausb. 6.06 g (89%). – IR: $\tilde{\nu}$ = 3470, 3370 cm⁻¹ (NH), 1660 (CO), 1610 (NH). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.58–7.50 (m, 4H), 7.36–7.29 (m, 4H), 7.11–7.03 (m, 4H), 6.52–6.45 (m, 4H), 3.93 (s, NH, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 168.03 (CO), 149.21, 136.98, 131.72, 125.28, 124.78, 124.04, 113.75. – C₂₆H₂₀N₄O₂ (420.5): ber. C 74.27, H 4.79, N 13.33; gef. C 74.10, H 4.90, N 13.28. – Amintitration (HClO₄): 99.2% der Theorie.

Analog: *Isophthaloyl-5',5''-bis[10-(4-aminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin]* (**22**): Reaktionszeit 4 d; Schmp. 195–196°C (THF/2-PrOH), Ausb. 94%. – IR: $\tilde{\nu}$ = 3460, 3370 cm⁻¹ (NH), 1665 (CO), 1610 (NH). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.94 (s,

1H), 7.59 (dd, $J_1 = 11$, $J_2 = 1$ Hz, 4H), 7.41–7.29 (m, 10H), 7.13–7.02 (m, 9H), 6.51 (dd, $J_1 = 11$, $J_2 = 1$ Hz, 4H), 3.92 (s, NH₂, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 167.82$, 166.93 (CO), 149.47, 137.31, 135.74, 135.57, 131.85, 130.80, 129.67, 127.89, 125.95, 125.15, 124.98, 123.63, 113.79. – Amintitration (HClO₄): 97.9% der Theorie.

N,N'-Dibutyl-5,10-dihydrophenazin-5,10-dicarboxamid (**26**): Unter Argon werden 493 mg (0.96 mmol) **13** in 6.2 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon teilweise gelöst. Man gibt 200 μ l (148 mg, 2.0 mmol) Butylamin sowie 1.0 ml Triethylamin zu und rührt bei Raumtemp. Dabei entsteht eine klare gelbe Lösung. Nach 20 min wird der Ansatz in 60 ml Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Man wäscht mit 30 ml Wasser und trocknet bei 70°C im Vakuum; weißer Feststoff, Schmp. 177–178°C, Ausb. 330 mg (90%). – IR: $\tilde{\nu} = 3390$ cm⁻¹ (NH), 1670 (CO). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.68$ –7.51 (m, 4H), 7.31–7.13 (m, 4H), 5.30 (t, $J = 5$ Hz, NH, 2H), 3.26 (q, $J = 7$ Hz, 4H), 1.50 (sext., $J = 7$ Hz, 4H), 1.34 (sext., $J = 7$ Hz, 4H), 0.93 (t, $J = 7$ Hz, CH₃, 6H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 154.06$ (CO), 136.93, 125.91, 124.99, 40.70, 31.81, 20.17, 13.77.

Terephthaloyl-5',5''-bis[10-(4-aminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin] (**23**): ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.56$ (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.46 (s, 4H), 7.43–7.38 (m, 4H), 7.31–7.24 (m, 4H), 7.10–6.98 (m, 8H), 6.40 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 4.20 (s, NH₂, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 167.82$, 166.93 (CO), 149.23, 137.15, 137.07, 135.49, 131.53, 128.81, 125.91, 125.29, 124.83, 124.68, 122.97, 112.57.

5,10-Dihydrophenazin-5,10-dicarbonsäure-bis(4-aminophenyl)-ester (**24**): ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.71$ –7.68 (m, 4H), 7.33–7.22 (m, 4H), 7.09–7.01 (m, 4H), 6.73–6.64 (m, 4H),

3.72 (s, NH₂, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 151.87$ (CO), 144.38, 142.95, 135.20, 125.81, 124.75, 122.21, 115.61.

10-(3,5-Diaminobenzoyl)-5,10-dihydrophenazin-5-carbonsäuremethylester (**25**): IR: $\tilde{\nu} = 3440$, 3360 cm⁻¹ (NH), 1740 (CO), 1670 (CO), 1605 (NH). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.58$ (dd, $J_1 = 9$, $J_2 = 1$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J_1 = 9$, $J_2 = 1$ Hz, 2H), 7.22–7.16 (m, 2H), 7.13–7.07 (m, 2H), 6.10 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 5.98 (t, $J = 2$ Hz, 1H), 3.91 (s, CH₃, 3H), 3.54 (s, NH₂, 4H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 168.15$, 153.54, (CO), 147.24, 138.91, 136.85, 135.10, 125.61, 125.52, 124.85, 124.66, 106.63, 103.60, 53.60 (CH₃).

- [1] A. Claus, *Liebigs Ann. Chem.* **1873**, 168, 1.
 [2] I. Yoshioka, H. Otomasu, *Jap. Pat.* 13782, **1967**; *Chem. Abstr.* **1968**, 68, P 87310b.
 [3] G. M. Prilutski, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1958**, 24, 489–490; *Chem. Abstr.* **1959**, 53, P 11391i.
 [4] J. S. Morley, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4008–4014.
 [5] J. Armand, Ch. Bellec, L. Boulares, J. Pinson, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2847–2853.
 [6] G. Falkenstein, H. Dörfel, *Makromol. Chem.* **1969**, 127, 34–53.
 [7] L. Birkofer, N. Ramadan, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 3105–3107.
 [8] L. Birkofer, *Chem. Ber.* **1952**, 85, 1023–1034.
 [9] B. M. Mikhailov, A. N. Blokhina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR.* **1950**, 304–314; *Chem. Abstr.* **1950**, 44, P 9452e.
 [10] G. F. Bettinetti, S. Maffei, S. Pietra, *Synthesis* **1976**, 748.
 [11] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1952**, 85, 390–394.
 [12] A. Sugimoto, T. Kotani, J. Tsujimoto, S. Yoneda, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, 26, 435–438.
 [13] S. W. Pushkarewa, J. J. Postowskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1938**, 8, 158–163.
 [14] Z. V. Pushkarewa, L. B. Radina, *Pr. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **1958**, 118–123, 845–849.
 [15] E. A. Braude, R. P. Linstead, K. R. H. Wooldridge, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3586–3598.

[97/94]