

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. PARKER & N. S. ISAACS, Chem. Reviews *59*, 737 (1959).
 [2] A. A. FROST & R. G. PEARSON, «Kinetics and Mechanism», John Wiley and Sons, Inc., New York 1962, p. 288.
 [3] J. K. ADDY & R. E. PARKER, J. chem. Soc. *1963*, 915; *1965*, 644.
 [4] E. A. S. CAVELL, R. E. PARKER & A. W. SCAPLEHORN, J. chem. Soc. *1965*, 4780.
 [5] W. FISCH, Chimia *16*, 66 (1962).
 [6] P. BALLINGER & F. A. LONG, J. Amer. chem. Soc. *81*, 2347 (1959); C. G. SWAIN, A. D. KETLEY & R. F. W. BADER, *ibid.* *81*, 2353 (1959); D. PORRET, Helv. *24*, 80 E (1941); *27*, 1321 (1944).
 [7] A. M. EASTHAM & G. A. LATREMOUILLE, Canad. J. Chemistry *30*, 169 (1952).
 [8] J. N. BRÖNSTED, M. KILPATRICK & M. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. *51*, 428 (1929).
 [9] P. O. I. VIRTANEN, Ann. Acad. Sci. fennicae *A 124*, 9 (1963).
 [10] W. L. PETTY & P. L. NICHOLS, JR., J. Amer. chem. Soc. *76*, 4385 (1954).
 [11] C. G. SWAIN & C. B. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. *75*, 141 (1953).
 [12] P. O. I. VIRTANEN, Suomen Kemistilehti *B 38*, 135 (1965).

206. Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid

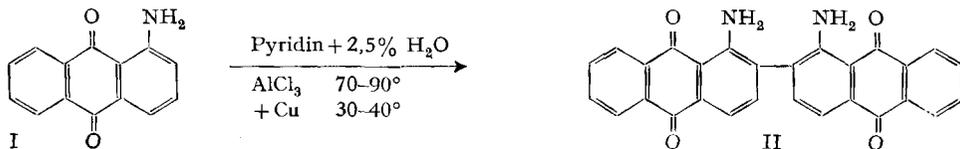
1. Mitteilung

Über Kondensationsreaktionen von 1-Aminoanthrachinon und
 1-Amino-anthrachinon-2-sulfonsäure
 in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze

von A. K. Wick

(3. VI. 66)

Nach einem Patent von MIEG [1] kondensiert sich 1-Aminoanthrachinon (I) in einer Schmelze von wasserhaltigem (2,5%) Pyridin und Aluminiumchlorid bei 70–90° zu 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl (II). Kupferpulver wirkt als Katalysator und lässt die Reaktion schon bei 30–40° eintreten, wobei gleichzeitig ein reineres Produkt in grösserer Ausbeute entsteht [2].



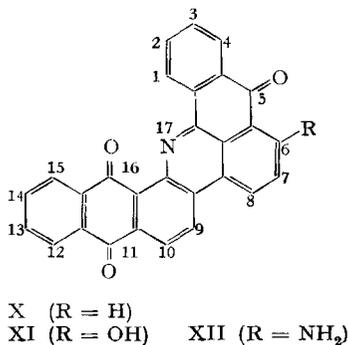
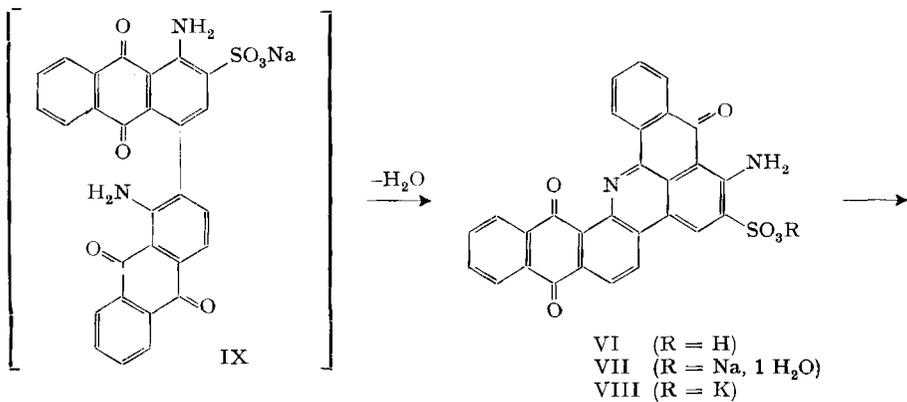
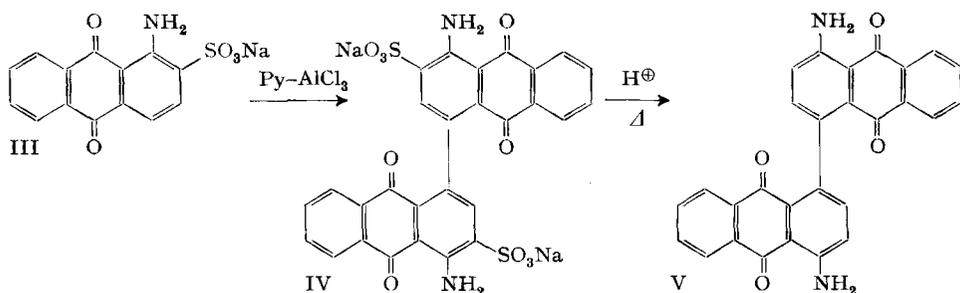
Im Anschluss an die Nacharbeitung dieser Angaben, welche sich mit 75-proz. Ausbeute unter Anwendung des Kupferkatalysators bei 80–85°¹⁾ gut reproduzieren liessen, schien es von Interesse, das Verhalten von 1-Aminoanthraquinonen mit besetzter 2-Stellung unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

Im Hinblick auf eine neue Synthesemöglichkeit für die auch technisch interessante 4,4'-Diamino-1,1'-dianthraquinonyl-3,3'-disulfonsäure (IV) wurde als Untersuchungs-

¹⁾ Bei tieferen Temperaturen tritt die Reaktion nicht immer ein.

objekt das Natriumsalz der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (III) ausgewählt. Die erhoffte Kondensation zweier Molekeln III in 4,4'-Stellung konnte dabei papierchromatographisch und durch Desulfonierung [3] des Reaktionsproduktes IV zum schwerlöslichen 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (V), nachgewiesen werden. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit liess sich die Kondensation zu einem präparativen Verfahren entwickeln, welches das Dinatriumsalz IV in Ausbeuten von ca. 70% liefert. Feinverteilte Metalle als Katalysatoren sind dabei nicht erforderlich. Ihr Effekt lässt sich jedoch bei kleineren Ansätzen, welche aus unbekanntem Gründen, oder solchen, welche zufolge zu grosser Feuchtigkeit nicht in Gang kommen, als Reaktionsinitiatoren deutlich nachweisen.

Neben dem Hauptprodukt IV bildete sich bei der Kondensation von III ein schwerlöslicher Rückstand, aus welchem durch Extraktion mit Wasser und Kristalli-



sation aus Pyridin-Wasser eine rotbraune, kristalline Substanz isoliert werden konnte. Ihre Analyse liess auf das Natriumsalz einer Diamino-dianthrachinonyl-monosulfonsäure schliessen. Eine Desulfonierung unter sauren Bedingungen, entsprechend der Überführung von IV in V, misslang jedoch; man erhielt lediglich die freie Sulfonsäure VI des Nebenprodukts. Dieser Umstand führte zur Annahme der höher kondensierten Struktur VII, deren Verschiedenheit zu den diskutierten Dianthrachinonylen das unerwartete Verhalten bei der Desulfonierung zulässt.

Eine derartige Substanz, welcher das bisher unbekannte, semiflavanthronartige [4], chromophore System X zugrunde liegt, kann als Resultat einer Mischkondensation von 1-Aminoanthrachinon (I) in 2-Stellung mit 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (III) in 4-Stellung aufgefasst werden. Die unter den Reaktionsbedingungen verständliche, weitere Cyclisierung der als Zwischenstufe formulierten 4,1'-Diamino-1,2'-dianthrachinonyl-3-sulfonsäure (IX) vervollständigt die Analogie zur Bildung von Flavanthron aus 2-Aminoanthrachinon in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze [5]. Unter Anwendung von stöchiometrischen Mengen konnte hierauf das Nebenprodukt VII tatsächlich durch eine derartige Mischkondensation in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze mit ca. 40% Ausbeute präparativ hergestellt werden. Die Identität des nach der Trocknung bei 80° ebenfalls als Monohydrat erhaltenen Analysenpräparates mit dem Material aus den Rückständen ergab sich anhand der IR.-Spektren. Über die freie Säure VI wurde ferner das Kaliumsalz VIII hergestellt, welches sowohl wasserfrei wie als Dihydrat stimmende Analysenwerte lieferte.

Zur Stützung der vorgeschlagenen Konstitution und weiteren Untersuchung des neuen chromophoren Systems wurde das synthetische Material weiter abgebaut. So führte eine längere Verküpfung in alkalischer Natriumdithionitlösung unter Desulfonierung und gleichzeitigem Ersatz der Aminogruppe zum Hydroxyderivat XI (durch Vakuumsublimation blassgelbe, flaumige Nadelchen, Smp. 358–359°). Massenspektrometrisch konnte das für XI berechnete Molekulargewicht 427 bestätigt werden.

Das substituentenfreie 11,16-Dihydro-5*H*-dibenzo[*c*, *mn*]naphto[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trion (X) wurde aus VII nach der Diazotierung mit Nitrosylschwefelsäure beim Verkochen in Gegenwart von Formaldehyd unter anschliessender Elimination der Sulfogruppe durch Verküpen erhalten (nach mehrfacher Vakuumsublimation olivegrüne Nadelchen, Smp. 343–344°). Massenspektrometrisch wurde das zu erwartende Molekulargewicht 411 gefunden.

Schliesslich gelang auch die Desulfonierung zum Aminoderivat XII, als VII in feiner Verteilung in Pyridin-Ammoniak bei Raumtemperatur verküpt wurde. Das rotbraune Amin schied sich dabei aus dem noch reduzierend wirkenden Reaktionsgemisch kristallin ab. Nach der Umkristallisation aus Schwefelsäure betrug die Ausbeute 57% und massenspektrometrisch konnte auch in diesem Fall das erwartete Molekulargewicht 426 bestätigt werden.

Typisch für alle drei Abbauprodukte (X, XI, XII) war im Massenspektrum, neben wenig spezifischen Fragmenten, das Auftreten von Ionen mit einem um 14 Einheiten niedrigeren Molekulargewicht. Es muss sich dabei um geringe Verunreinigungen handeln, bei denen eine Carbonylgruppe (CO in 5-Stellung?) [4] zur Methylengruppe reduziert wurde.

Das zur Bildung des Nebenproduktes VII bei der Kondensation des Natriumsalzes der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (III) notwendige 1-Aminoanthra-

chinon konnte zunächst als ca. 1-proz. Verunreinigung in dem verwendeten technischen Material nachgewiesen werden. Aber auch bei Verwendung eines mehrfach gereinigten, Aminoanthrachinon-freien Ausgangsmaterials konnte VII isoliert werden, und die Ausbeute an Disulfonsäure bewegte sich ebenfalls in der Grösse von 70%. Es handelt sich somit bei der Bildung von VII um eine echte Nebenreaktion, welche ihren Ursprung in der teilweisen Desulfonierung von III, unter dem reduzierenden Einfluss des bei der Hauptreaktion zu IV, nach noch unbekanntem Mechanismus, eliminierten Wasserstoffs haben dürfte.

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden in einem Apparat nach Dr. M. TOTTOLI mit einem Satz ANSCHÜTZ-Thermometer bestimmt und sind nicht korrigiert. Zur Aufnahme der IR.-Spektren diente ein Spektrograph PERKIN-ELMER Infracord.

1-Aminoanthrachinon (I). Für alle Versuche wurde das gleiche technische Material (sublimiert) von 99,5% Reinheit verwendet.

1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure-Na-Salz (III). Dieses Ausgangsmaterial wurde im halotechnischen Maßstabe nach einer deutschen Betriebsvorschrift [6] hergestellt, Azo-Titer 87,5%. Reinigung (für spez. Versuche): 500 g des obigen Produktes wurde 4mal mit je 2 l Chloroform ausgekocht und abfiltriert. Aus den eingedampften Filtraten wurden 4,7 g (~1%) eines hauptsächlich aus I (Dünnschichtchromatogramm Kieselgel/Chloroform) bestehenden braunroten Materials erhalten. Der Extrakt rückstand (484 g) wurde in 10 l Wasser bei 95° unter Zusatz von Aktivkohle-Kieselgur 1:1 gelöst, die Lösung filtriert und das heisse Filtrat mit 600 g Kochsalz versetzt. Die dabei sofort in orangeroten Kristallnadeln abgeschiedene Sulfonsäure wurde nach dem Erkalten scharf abgenutscht, mit etwas 6-proz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Ausbeute 475 g, Azo-Titer 92,5%. Da dieses Material immer noch chromatographisch nachweisbare Spuren von I enthielt, wurden 60 g davon, gelöst in 3 l Wasser, kochend mit je 1 l Chloroform extrahiert (10mal) bis in den Auszügen kein I mehr nachzuweisen war. Der in der wässrigen Phase verbliebene Anteil wurde in der obigen Weise umkristallisiert und lieferte 53,3 g Reinprodukt mit einem Salzgehalt von ca. 3%. Darin war chromatographisch auch in konzentrierten Chloroformextrakten kein I mehr nachzuweisen.

1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl (II) [1] [2]. 96 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden unter Rühren langsam in 320 ml auf 50° vorgewärmtes, wasserhaltiges (2,5%) Pyridin eingetragen. Der resultierenden Schmelze wurden bei 70° 2 g eines gut abgenutschten feuchten Kupferkatalysators [7] und innerhalb 15 Min. 80 g (0,38 Mol) I zugesetzt. Dabei trat eine Erwärmung auf 80° ein und es wurde noch 15 Min. bei 80–85° gehalten. Die braunolive Schmelze wurde hierauf mit 80 ml Pyridin verdünnt und in 4 l Wasser eingetragen, mit Salzsäure stark angesäuert, 30 Min. verrührt und anschliessend abgenutscht. Der neutral gewaschene Rückstand wurde in 1 l 2N Natronlauge suspendiert, nach Zugabe von 4 g Natriumdithionit 30 Min. verrührt, erneut abgenutscht, neutral gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (78,8 g) wurde in 800 ml konz. Schwefelsäure gelöst, filtriert (WHATMAN-Glasfilter) und die rote Lösung unter gutem Rühren bei 20–30° tropfenweise mit Wasser bis zu einer Säurekonzentration von 70% versetzt. Hierauf wurde über Nacht langsam nachgerührt, das braune Kristallisat auf einer Glasnutsche (G4) abgetrennt und mit 68-proz. Schwefelsäure klargewaschen. Der Rückstand wurde in 4 l Wasser verrührt, abgenutscht, neutral gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 59,5 g (75%) rotes Pulver, Smp. 329,5–332,5° (subl). Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel/Chloroform) zeigte das Material geringe Mengen von I neben einem braunen und orangenen Produkt als Verunreinigung. Zur Analyse wurde eine Probe 3mal bei 325°/0,05 Torr sublimiert. Smp. 347–349°.

$C_{28}H_{16}O_4N_2$ (444,4) Ber. C 75,67 H 3,63 N 6,30% Gef. C 76,07 H 3,53 N 6,19%

4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure-dinatriumsalz (IV). 90 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in der obigen Weise mit 300 ml abs. Pyridin (Wassergehalt nach K. FISCHER 0,07%) zu einer Schmelze verrührt und bei 70° innerhalb 15 Min. mit 74,5 g (0,2 Mol)

technischem III versetzt. Hierauf wurde bei 80–85° 6 Std. gerührt und die braunviolette Schmelze nach dem Verdünnen mit 200 ml Pyridin in 800 ml 5N Natronlauge eingetragen. Nun wurde mit Dampf vom Pyridin befreit, nach dem Abkühlen abgenutscht, mit 1 l 2-proz. Natronlauge und anschliessend mit 5-proz. Natriumsulfatlösung nahezu neutral gewaschen. Das feuchte Rohprodukt wurde in 2 l dest. Wasser siedend gelöst, heiss filtriert und mit 250 ml heissem Wasser nachgespült. Nach Zugabe von 23 g wasserfreiem Natriumsulfat schied sich IV aus der heissen Lösung in bordeauxfarbenen Nadelchen ab. Diese wurden nach dem Erkalten abgenutscht, mit 2-proz. Natriumsulfatlösung klar gewaschen und getrocknet. Ausbeute 48 g (~70%) etwas salzhaltiges Produkt. Im Vergleich mit authentischem Material [3] zeigte das Produkt im Papierchromatogramm (WHATMAN Nr. 1/Propanol-Wasser 70:30, aufsteigend) denselben Rf-Wert. Rückstand der Aufarbeitung nach Waschen und Trocknen: 10,6 g dunkles Material.

Ein analoger Ansatz mit dem hochgereinigten III (0,1 Mol) lieferte 22 g (~65%) IV und 3,9 g Rückstand. Bei kleineren Ansätzen mit technischem III (20 mMol) trat die Reaktion aus unbekanntem Gründen bisweilen nicht ein, ebenso bei solchen mit feuchtem Pyridin (1–3% Wasser). Zugabe katalytischer Mengen eines Metallpulvers (Cu, Zn, Fe, Al, Mg, usw.) bewirkte in solchen Fällen auch nach längerer Zeit den Start der Kondensation zu IV, was papierchromatographisch anhand von Proben schön verfolgt werden konnte.

4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (V) [3]. 2 g (3,1 mMol) IV wurden in 30 ml 80-proz. Schwefelsäure 4 Std. bei 140–145° gerührt und nach dem Erkalten in 300 ml Eiswasser eingetragen. Das abgeschiedene Produkt wurde abgenutscht, neutral gewaschen und bei 40° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,1 g (80%) rotes Pulver, Smp. >350°. Zur Analyse wurde eine Probe bei 80° und 0,05 Torr 48 Std. über P₂O₅ getrocknet. IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen von authentischem V [3].

C₂₈H₁₆O₄N₂ (444,4) Ber. C 75,67 H 3,63 N 6,30% Gef. C 75,26 H 3,56 N 6,29%

6-Amino-11,16-dihydro-5H-dibenzo[*c,mn*]naphtho[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trion-7-sulfonsäure-Na-Salz (VII). – a) Isolierung aus den Rückständen von IV. Der pulverisierte Rückstand (3,9 g) des Ansatzes mit reinem III wurde in 3,5 l destilliertem Wasser 2 Std. unter Rückfluss gekocht und heiss abfiltriert. Das Filtrat wurde bei 90–95° mit 35 g Natriumsulfat in 200 ml dest. Wasser versetzt, worauf beim Abkühlen bei 80° feine orangebraune Nadelchen ausfielen. Diese wurden abgenutscht, mit 1-proz. Natriumsulfatlösung gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 368 mg braunes Material. Dieses Rohprodukt wurde in 25 ml dest. Wasser und 10 ml Pyridin unter Zusatz von etwas Aktivkohle-Kieselgur heiss gelöst, filtriert und das heisse Filtrat mit 3 ml 1-proz. Natriumsulfatlösung versetzt. Das beim Erkalten in braunorangen Nadelchen abgeschiedene VII wurde abgetrennt, mit wenig Pyridin-Wasser 1:2 und anschliessend mit Wasser, Pyridin-frei gewaschen. Nach abermaliger analoger Umkristallisation und 48-stdg. Trocknung bei 80° und 0,05 Torr über P₂O₅ verblieben 109 mg des rotbraunen hygroskopischen Monohydrats von VII. IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen eines präparativ hergestellten Materials.

C₂₈H₁₃O₆N₂Na₂H₂O Ber. C 61,54 H 2,77 N 5,13 Na 4,21%
(546,5) Gef. „ 61,45 „ 2,79 „ 5,02 „ 4,09%

b) Präparative Darstellung: In eine Schmelze von 180 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 600 ml abs. Pyridin wurden bei 70° 74,5 g (0,2 Mol) technisches III gleichmässig eingetragen und 30 Min. verrührt²⁾. Hierauf wurden 45 g (0,2 Mol) I innerhalb von 20 Min. eingetragen, die Temperatur des dunkelbraunen Gemisches auf 80° erhöht und 6 Std. bei 80–85° nachgerührt. Die Aufarbeitung der am Ende olivebraunen Schmelze erfolgte wie bei IV, wobei das Rohprodukt jedoch mit nur 0,5-proz. Natriumsulfatlösung neutralgewaschen wurde. Das feuchte Material wurde analog der obigen Vorschrift aus 2,8 l Pyridin – dest. Wasser 1:1 unter Zusatz von Aktivkohle-Kieselgur und Aussalzen mit 14 g Natriumsulfat in 100 ml dest. Wasser umkristallisiert, gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 43,3 g (~40%) orangebraunes Kristallpulver. Zur Analyse und zum Vergleich der IR.-Spektren wurde eine Probe noch zweimal umkristallisiert und 48 Std. bei 80° und 0,05 Torr über P₂O₅ getrocknet.

C₂₈H₁₃O₆N₂Na₂H₂O Ber. C 61,54 H 2,77 N 5,13 S 5,87 Na 4,21%
(546,5) Gef. „ 61,49 „ 3,17 „ 5,17 „ 5,70 „ 4,26%

²⁾ Werden Metallspuren ausgeschlossen, so tritt dabei die Konkurrenzreaktion, die Kondensation zu VII, in der Regel nicht ein, was sich papierchromatographisch prüfen lässt.

*Desulfonierungsversuch von VII: 6-Amino-11,16-dihydro-5H-dibenzo[*c,mn*]naphtho[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trion-7-sulfonsäure (VI).* Nach 4-stdg. Verrühren von 2 g (3,65 mMol) gesiebt VII in 60 ml 80-proz. Schwefelsäure bei 140–145° erwies sich das in langen, roten Kristallnadelchen ab-geschiedene Produkt als die freie Sulfonsäure VI [nach Klarwaschen mit 75-proz. Schwefelsäure, Neutralwaschen mit dest. Wasser und Trocknen bei 80° im Vakuum 1,83 g (99%) schwarzviolett Kristallpulver], die sich wie folgt in ihr Na- bzw. K-Salz überführen liess.

Rückführung ins Na-Salz VII. 200 mg VI, aus Pyridin – dest. Wasser in der gleichen Weise wie VII umkristallisiert, lieferten 165 mg VII in braunorangen Nadelchen, IR.-Spektrum identisch mit dem des oben beschriebenen VII.

Überführung ins K-Salz VIII. 500 mg VI wurden analog, jedoch unter Aussalzen mit einer Kaliumchloridlösung (Ph.H. V) zweimal umkristallisiert: 391 mg hellbraune Nadelchen. Nach 48-stdg. Trocknung bei 120°/0,05 Torr über P₂O₅ lag das hygroskopische wasserfreie K-Salz vor.

C₂₈H₁₃O₆SK (544,6) Ber. C 61,75 H 2,41 N 5,14% Gef. C 61,81 H 2,64 N 5,20%

Nach einwöchigem Verweilen an der Luft war die Substanz in ein Dihydrat übergegangen.
C₂₈H₁₃O₆N₂SK,2H₂O (580,6) Ber. C 57,92 H 2,95 N 4,82% Gef. C 57,94 H 3,10 N 4,68%

*11,16-Dihydro-5H-dibenzo[*c,mn*]naphtho[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trion (X).* – Eine Lösung von 5,5 g (10 mMol) VII in 50 ml konz. Schwefelsäure wurde bei Raumtemperatur mit einer Nitrosylschwefelsäurelösung aus 0,84 g (12 mMol) 98,2-proz. Natriumnitrit und 10 ml konz. Schwefelsäure verrührt. Hierauf wurde mit Eis-Kochsalz gekühlt und allmählich mit 77 g Eis versetzt, wobei die Temperatur zwischen 10 und 25° gehalten wurde. Nach kurzem Nachrühren wurde die gelbe Suspension nach Zugabe von 6 g Paraformaldehyd langsam auf 30–40° (1,5 Std.) dann 90–100° (30 Min.) erwärmt und noch 15 Min. bei 100° gehalten; die eintretende Schaumbildung wurde mit Amylalkohol gedämpft. Nun wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, in der Hitze mit 4 g Natriumsulfat versetzt, nach dem Abkühlen zentrifugiert, mit 2-proz. Natriumsulfatlösung neutral gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2,9 g oranges Pulver, Papierchromatogramm (WHATMAN Nr. 1/Propanol-Wasser 70:30, aufsteigend): einheitlicher gelber Fleck. 1 g dieser rohen Sulfonsäure wurde in 100 ml Wasser, 10 ml Alkohol und 2 ml 10N Natronlauge durch Zugabe von 1,6 g Natriumdithionit bei 70–80° verküpt (dunkelgrün-schwarze Küpe). Nach 10 Min. wurde eine gleiche Portion Lauge und Reduktionsmittel zugesetzt, zum Sieden erhitzt, eine neue Portion nach weiteren 10 Min. zugegeben und noch 10 Min. gekocht. Die resultierende bordeauxfarbene Lösung wurde heiss mit Luft reoxydiert, der gebildete kristallinische olive-gelbe Niederschlag abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Das rohe (1 g) noch schwefelhaltige Produkt (LASSAIGNE-Probe) wurde bei 320°/0,05 Torr sublimiert. Ausbeute 264 mg (~20%) schwefelfreie gelbolive Kristalle. Zur Analyse wurde eine Probe fünfmal bei 310–320°/0,03 Torr sublimiert: olivegrüne Nadelchen, Smp. 343–344°; in konz. Schwefelsäure goldgelb, Küpe (unter Zusatz von Alkohol) flaschengrün.

C₂₈H₁₃O₃N Ber. C 81,74 H 3,19 N 3,40% Mol.-Gew. 411,4
Gef. „ 81,63 „ 3,29 „ 3,35% „ „ 411 (massenspektr.)

*6-Hydroxy-11,16-dihydro-5H-dibenzo[*c,mn*]naphtho[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trion (XI).* 1 g (1,8 mMol) VII wurde direkt nach der vorangehenden Vorschrift umgeküpt wobei sich die Küpenfarbe von olivebraun nach rotviolett änderte. 200 mg des erhaltenen Rohprodukts wurden bei 300°/0,03 Torr zweimal sublimiert, wobei 24 mg schwefelfreie, wollige, olivegelbe Nadelchen erhalten wurden. Smp. 358–359°, in konz. Schwefelsäure orangebl.

C₂₈H₁₃O₄N Ber. C 78,68 H 3,07 N 3,28% Mol.-Gew. 427,4
Gef. „ 78,82 „ 3,05 „ 3,35% „ „ 427 (massenspektr.)

*6-Amino-11,16-dihydro-5H-dibenzo[*c,mn*]naphtho[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trion (XII).* 13,5 g (~25 mMol) VII wurden in 350 ml Pyridin und 350 ml konz. Ammoniak mit 2,5 g Dinaphtylmethandisulfonsäure-Na-Salz über Nacht in einer Kugelmühle gemahlen. Hierauf wurden 25 g 82-proz. Natriumdithionit zugefügt und 24 Std. weitergemahlen. Die resultierenden rotbraunen Nadelchen wurden von der noch reduzierend wirkenden (Küpenpapier) dunklen Lösung abgenutzt, zweimal mit wenig Pyridin-Wasser 1:1, dann mit heissem Wasser gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Das erhaltene schwefelfreie, rotbraune Rohprodukt (12 g) wurde in 150 ml konz. Schwefelsäure gelöst, und aus der filtrierten (WHATMAN-Glaspapier) Lösung unter gutem

Rühren durch Zugabe von Wasser bis zu einer Säurekonzentration von 75% als braunes Sulfat abgeschieden. Nach dessen weiterer Aufarbeitung entsprechend der Reinigungsvorschrift für II (Waschen mit 72-proz. Schwefelsäure usw.) resultierten 3,8 g rotbraunes Pulver. Weitere 2,3 g wurden aus der Mutterlauge nach dem Ausfällen mit Wasser und abermaliger analoger Schwefelsäurekristallisation erhalten (total 57%).

Zur Analyse wurde eine Probe 3mal bei 300–320°/0,04 Torr sublimiert (Dauer pro Operation ca. 8 Tage!), wobei lange rotbraune Nadelchen anfielen, Smp. >360° (Zers.).

$C_{28}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 78,86	H 3,31	O 11,26	N 6,57%	Mol.-Gew. 426,4
	Gef. „ 79,01	„ 3,37	„ 10,93	„ 6,87%	„ „ 426 (massenspektr.)

Die Substanz konnte auch aus Dimethylformamid im Verhältnis 1:75 umkristallisiert werden (feine braunrote Nadelchen), doch wurde dabei auch bei mehrmaliger Wiederholung kein vollständig analysenreines Produkt erhalten.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor unter der Leitung von Dr. W. PADOWETZ durchgeführt.

Herrn Dr. H. HÜRZELER aus unserer Physikabteilung danke ich für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren (ATLAS-CH4-Spektrometer).

SUMMARY

The condensation of 1-aminoanthraquinone to 1,1'-diamino-2,2'-dianthraquinonyl in a melt of anhydrous aluminium chloride and moist pyridine has been reinvestigated. By a similar procedure under anhydrous conditions the sodium salt of 1-aminoanthraquinone-2-sulfonic acid yielded the sodium salt of 4,4'-diamino-1,1'-dianthraquinonyl-3,3'-disulfonic acid.

A by-product of this reaction, arising from the mixed condensation of 1-aminoanthraquinone and 1-aminoanthraquinone-2-sulfonic acid, has been shown to be a derivative of the hitherto unknown 11,12-dihydro-5H-dibenzo[c, mn]naphtho[2,3-h]-acridine-5,11,16-trione. This latter compound and some of its derivatives were prepared by degradation of this by-product.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Farbenforschung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. MIEG, IG-FARBEN, DRP 470550, Friedl. 16, 1347.
- [2] W. MIEG *et al.*, PB-Reports 70339, Frame 11438.
- [3] CIBA AG., Brit. Pat. 926514.
- [4] C. F. KOELSCH, J. Amer. chem. Soc. 58, 1325 (1936).
- [5] W. MIEG, IG-FARBEN, DRP 451495, Friedl. 16, 1345.
- [6] E. KRONHOLZ & R. EBERT, PB-Reports 73485, Frame 1785, bzw. 25624, 1227.
- [7] R. Q. BREWSTER & T. GROENING, Org. Synth., Coll. Vol. II, 446.