

207. Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid

2. Mitteilung [1]

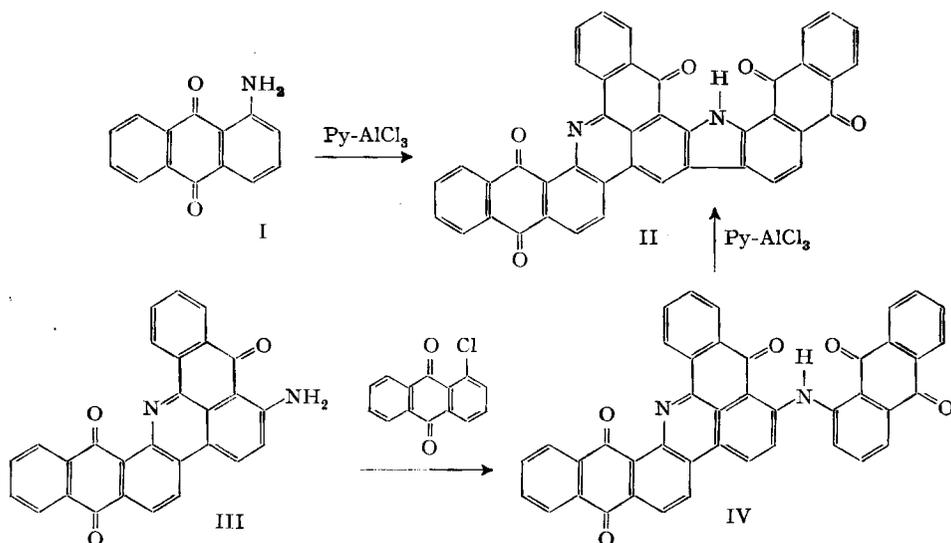
Über die Konstitution eines orangen Küpenfarbstoffs aus der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze von 1-Aminoanthrachinon

von A. K. Wick

(3. VI. 66)

Ausgangspunkt unserer ersten Mitteilung [1] bildete die von MIEG [2] aufgefundene Kondensation von 1-Aminoanthrachinon (I) zu 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl in einer wasserhaltigen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze. Unter wasserfreien Bedingungen beobachtete MIEG [2] einen andersartigen Reaktionsverlauf, der u. a. zu einem unbekanntem orangen Küpenfarbstoff II führt, dessen Konstitutionsaufklärung den Gegenstand dieser Arbeit bildet.

Das fragliche Produkt II konnte aus dem Reaktionsgemisch der wasserfreien Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze von 1-Aminoanthrachinon durch fraktionierte Fällung aus konz. Schwefelsäure als kristallines bordeauxrotes Sulfat abgeschieden werden. Das bei der Zerlegung mit Wasser daraus erhältliche, im Gegensatz zu den Angaben des Patentes [2] praktisch unlösliche Material¹⁾ rekristallisierte bei längerem Kochen in Nitrobenzol in langen leuchtend orangen Nadelchen (Smp. > 350°). Die Analyse liess schliessen, dass mindestens 3 Aminoanthrachinone sich miteinander kondensiert hatten, und eine einzelne Bande bei 2,94 μ im IR.-Spektrum, sowie die



¹⁾ Bei dem nach der Literatur in Pyridin oder Anilin löslichen Anteil dürfte es sich um 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl gehandelt haben, welches auch bei der wasserfreien Kondensation in beträchtlicher Menge gebildet wird (Dünnschichtchromatogramm).

gute Chlorechtheit der mit dem Farbstoff erzeugten Baumwollfärbung deuteten auf das Fehlen von primären Aminogruppen hin. Massenspektrometrisch wurde das Molekulargewicht 630 gefunden. Aus diesen Daten liess sich die Strukturformel II ableiten, wonach es sich um ein «Anthrimid»-Carbazolderivat des 11,16-Dihydro-5*H*-dibenzo[*c*, *mn*]naphto[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trions aus der 1. Mitteilung handelt. Dafür sprach ferner die Tatsache, dass im Massenspektrum auch Ionen der Masse 616 zu erkennen waren, was auf eine, bei den bisherigen Vertretern dieses Grundgerüsts typische, Verunreinigung hinwies [1].

Die vermutete Struktur II liess sich hierauf durch die Synthese ausgehend von dem Aminoderivat III [1] über das rote «Anthrimid» IV und Carbazol-Ringschluss (Ausbeute total 31%) beweisen. Die Identität des synthetischen Materials mit demjenigen aus der Kondensation von 1-Aminoanthrachinon ergab sich anhand der deckungsgleichen IR.-Spektren.

Die Bildung von II aus 1-Aminoanthrachinon unter den energischeren Bedingungen der wasserfreien Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze zeigt, dass neben der chromatographisch gut nachweisbaren 2,2'-Verknüpfung auch Kondensationen in der weniger reaktiven 4-Stellung erfolgen, was zu höher kondensierten Produkten führt. Die Entstehung des Carbazolrings erinnert an die bekannte Überführung des 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyls in 1,2,7,8-Diphtaloyl-carbazol [3].

Experimenteller Teil

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

Oranger Küpenfarbstoff II. — a) *Aus der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze von 1-Aminoanthrachinon* [2]. In eine Schmelze von 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 70 ml abs. Pyridin wurden bei 70–75° 9 g (40 mMol) 1-Aminoanthrachinon (99,5-proz.) innerhalb 3 Min. eingetragen. Nach 10 Min. Verrühren bei 70–75°, wobei die Farbe der Schmelze von bordeaux nach olivebraun überging, wurde mit 10 ml Pyridin verdünnt, in 600 ml Wasser eingetragen und nach starkem Ansäuern mit Salzsäure kurze Zeit verrührt. Der Niederschlag wurde abgetrennt, neutralgewaschen, in 1 l Wasser suspendiert und durch Zugabe von 20 ml 10*N* Natronlauge und 16 g Natriumdithionit bei 40–45° verküpt. Nach 15 Min. wurde die gelbbraune Küpenlösung filtriert und reoxydiert. Der braunorange Niederschlag wurde abgenutscht, gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet; Ausbeute 7,5 g. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Chloroform) liess sich u. a. 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl nachweisen. Das gesiebte Material wurde in 70 ml konz. Schwefelsäure gelöst, filtriert (WHATMAN-Glaspapier) und unter gutem Rühren tropfenweise mit Wasser bis zur eintretenden Kristallisation (bei einer Schwefelsäurekonzentration von ca. 89%) versetzt. Das in Nadelchen abgeschiedene bordeauxfarbene Sulfat wurde abgetrennt, mit 85-proz. Schwefelsäure gewaschen, und in analoger Weise noch dreimal umkristallisiert. Schliesslich wurde das durch Digerieren bei 100° in langen Nadelchen erhaltene Produkt mit Wasser zerlegt, neutral gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet; Ausbeute 452 mg leuchtend orange, mikroskopische Nadelchen. 100 mg davon wurden in 250 ml Nitrobenzol suspendiert und 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Das in langen, seidnen Nadelchen rekristallisierte II wurde bei ca. 120° abgetrennt, mit Alkohol gewaschen und bei 80° und 0,05 Torr 48 Std. getrocknet (95 mg). Smp. > 350°, Farbe in konz. Schwefelsäure braun, Küpenfarbe dunkles Rotbraun, färbt Cellulose in starken leuchtend orangen Tönen; IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen von synthetischem Material.

$C_{42}H_{18}O_5N_2$ Ber. C 80,00 H 2,88 O 12,69 N 4,44% Mol.-Gew. 630,6

Gef. „ 79,88 „ 3,03 „ 12,55 „ 4,39% „ „ 630 (massenspekt.)

b) *Aus 6-Amino-11,16-dihydro-5*H*-dibenzo[*c*,*mn*]naphto[2,3-*h*]acridin-5,11,16-trion (III).* 2,15 g (5 mMol) umkristallisiertes III [1], 1,2 g (5 mMol) 1-Chloranthrachinon, 0,2 g kalzin. Na-

triumcarbonat und 80 mg Kupferpulver wurden in 200 ml Nitrobenzol 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Aus der braunen Lösung schied sich dabei das «Anthrimid» IV in unlöslichen roten Nadelchen ab. Diese wurden bei 100° abgetrennt, mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet (1,9 g). Das gesiebte Material wurde in eine Schmelze von 14 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 40 ml abs. Pyridin bei 95–100° eingetragen und 2,5 Std. bei 125–130° verrührt. Hierauf wurde in 1 l 3-proz. Natronlauge eingetragen, das Pyridin mit Dampf angetrieben, abgenutscht, neutral gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (1,8 g) wurde wie oben dreimal aus Schwefelsäure umkristallisiert; Ausbeute 964 mg (31%), leuchtend orange, mikroskopische Nadelchen. 200 mg davon wurden zur Analyse und zum Vergleich der IR.-Spektren entsprechend in Nitrobenzol rekristallisiert und bei 100° und 0,05 Torr 48 Std. getrocknet (189 mg).

$C_{42}H_{18}O_5N_2$ (630,6) Ber. C 80,00 H 2,88 N 4,44% Gef. C 79,89 H 2,79 N 4,60%

Den Herren Dr. W. PADOWETZ (Mikrolabor) und Dr. H. HÜRZELER (Massenspektren) danke ich für ihre wertvolle Mitarbeit.

SUMMARY

The structure of an orange vat dye obtained by the fusion of 1-aminoanthraquinone in anhydrous pyridine-aluminiumchloride has been investigated. By synthesis this dye is proved to be an "anthrimide"-carbazole derivative of the recently described 11, 16-dihydro-5*H*-dibenzo[*c*, *mn*]naphtho[2,3-*h*]acridine-5, 11, 16-trione.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Farbenforschung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. K. WICK, *Helv.* **49**, 1748 (1966).
[2] W. MIEG, IG-FARBEN, DRP 470550, *Friedl.* **16**, 1347.
[3] MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, DRP 267833, *Friedl.* **11**, 619.

208. Synthesen in der Isochinolinreihe

Synthese und Charakterisierung von sog. «*rac.*-Korpaverin»

von A. Brossi und S. Teitel

(13. VI. 66)

Für *rac.*-Korpaverin, das von MANSKE aus *Corydalis aurea* WILLD. in optisch aktiver Form isoliert wurde, ist seinerzeit die Struktur I vorgeschlagen worden [1]. Das von japanischen Forschern aus *Thalictrum minus* gewonnene quartäre Isochinolinalkaloid Takatonin, für welches die Autoren die Formel II in Betracht zogen [2], schien daher mit Korpaverin chemisch nahe verwandt.

Kürzlich erschienene Arbeiten zeigen, dass die dem *rac.*-Korpaverin und Takatonin zugeordneten Strukturen I bzw. II unrichtig sind, womit die nahe chemische Verwandtschaft der beiden Alkaloide hinfällig wird.

KAMETANI *et al.* haben in verschiedenen Arbeiten berichtet [3] [4] [5], dass sog. natürliches Korpaverin ein Gemisch aus dem optisch aktiven, natürlichen Protoberberinalkaloid Kapaurin (III) und Sendaverin (IV), einem neuen Vertreter aus der Reihe der 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochino-