

## 44. Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid

3. Mitteilung [1]

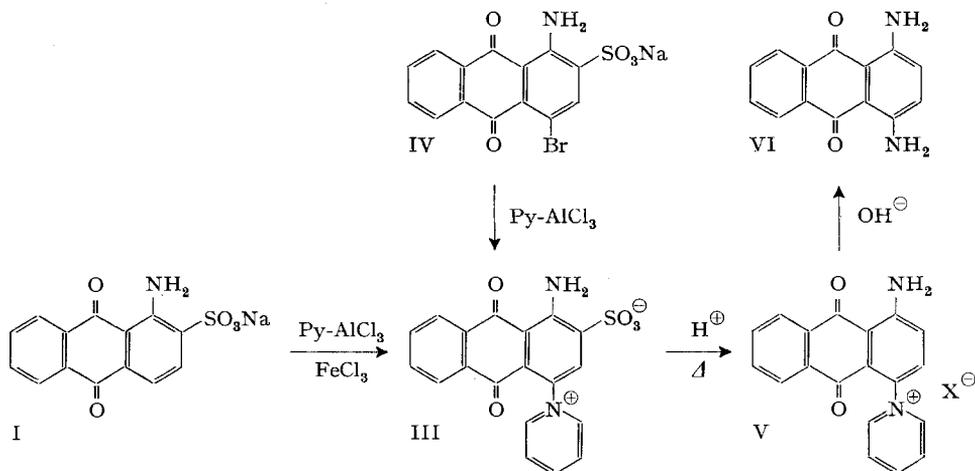
## Zur Kenntnis der Pyridinio-anthrachinon-Derivate aus der Pyridin-Aluminiumchloridschmelze von Aminoanthrachinonen

von A. K. Wick

(23. XII. 66)

Vor kurzem berichteten wir über die Kondensation von 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsaurem Natrium (I) in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze [2]. Dabei entsteht ausser dem Dinatriumsalz der 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure (II) in einer Nebenreaktion ein Produkt, dessen Bildung wir dem reduzierenden Einfluss des bei der Hauptreaktion eliminierten Wasserstoffs zuschrieben. Diese Annahme veranlasste uns, ähnliche Kondensationsreaktionen in Gegenwart von Oxydationsmitteln zu untersuchen.

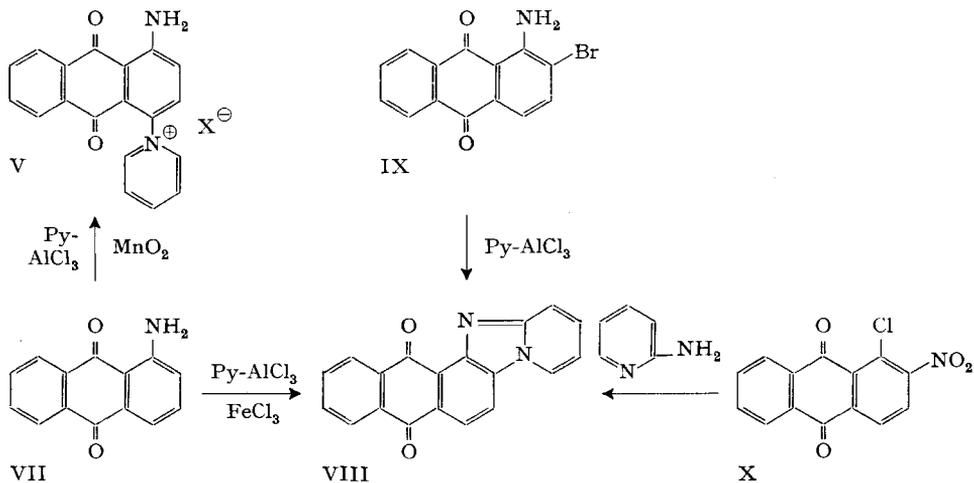
Bei Zusatz stöchiometrischer Mengen Eisenchlorid verlief die Kondensation von I unter sonst unveränderten Bedingungen völlig anders, wobei die Bildung der Disulfonsäure II auch chromatographisch nicht nachgewiesen werden konnte. Als einziges Reaktionsprodukt liess sich ein in Wasser schwer lösliches, kristallines oranges Salz von etwas unverändertem Ausgangsmaterial abtrennen. Dasselbe Produkt hatten wir schon früher aus kleinen Ansätzen der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen von I, bei denen die Kondensation zu II nicht in Gang gekommen war, nach längerer Reaktionszeit isoliert. Es handelte sich um ein inneres Salz, das 1-Amino-4-pyridinio-anthrachinon-2-sulfonat<sup>1)</sup> (III), welches analog den Angaben von MIEG [3] aus 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsaurem Natrium (IV) in der Pyridin-Alumi-



<sup>1)</sup> Nomenklatur in Anlehnung an F. KRÖHNKE & K. F. GROSS, Chem. Ber. 92, 22 (1959) (Fussnote).

niumchlorid-Schmelze mit 93% Ausbeute hergestellt werden konnte. Die Identität der verschiedenen Proben ergab sich anhand der IR.-Spektren. Überdies liess sich III, nach der Desulfonierung zum 1-Amino-4-pyridinio-anthrachinon (V) (Perchlorat), durch eine ZINCKE-Spaltung mit Lauge zu 1,4-Diaminoanthrachinon (VI) abbauen.

Aus dem Reaktionsgemisch einer ähnlichen Pyridin-Aluminiumchlorid-Eisenchlorid-Schmelze von 1-Aminoanthrachinon (VII)<sup>2)</sup> wurde eine in Salzsäure gelbgrün lösliche, orange Substanz VIII (aus Dimethylformamid, Nadelchen vom Smp. > 350°) isoliert, welche mit Lauge keine Anzeichen einer ZINCKE-Spaltung erkennen liess. Dasselbe Produkt erhielten wir nach Angaben von MIEG [3], der es für ein 1-Amino-2-pyridinio-anthrachinon gehalten hatte, aus 1-Amino-2-brom-anthrachinon (IX) in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze mit 67% Ausbeute. Auf Grund der



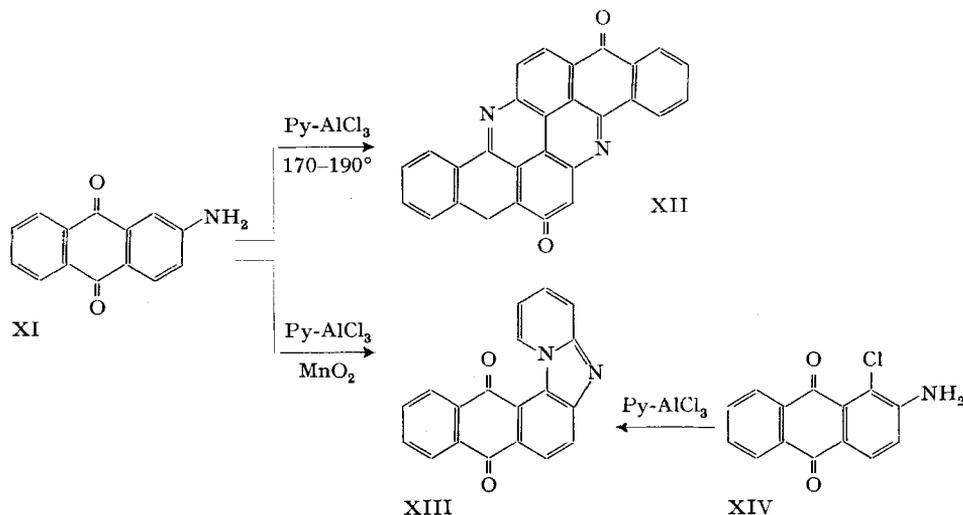
Analysen und des Mol.-Gew. 298 (massenspektrometrisch ermittelt) konnte seine Struktur als 8,13-Dihydro-anthra[1',2':4,5]imidazo[1,2-a]pyridin-8,13-dion (VIII) festgelegt werden. Dieser Befund wurde durch Vergleich (IR.-Spektren) mit authentischem Material (nach MOSBY & BERRY [4] aus 1-Chlor-2-nitro-anthrachinon (X) durch Kondensation mit 2-Aminopyridin hergestellt) bestätigt.

In Gegenwart von überschüssigem Braunstein verlief die Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze von 1-Aminoanthrachinon (VII) abermals anders und führte zum 1-Amino-4-pyridinio-anthrachinon (V), welches als Chlorid mit ca. 65% Ausbeute isoliert und als Perchlorat identifiziert wurde.

Aus einer analogen Schmelze von 2-Aminoanthrachinon, welche ohne Oxydationsmittel unter energischeren Bedingungen bekanntlich u. a. zu Flavanthron (XII) führt [5], konnte das in Salzsäure schwerer lösliche, mit VIII isomere 8,13-Dihydro-anthra[1',2':5,4]imidazo[1,2-a]pyridin-8,13-dion (XIII) isoliert werden (orange Plättchen aus Dimethylformamid, Smp. 279–279,5°). Entsprechend der Bildung von VIII aus IX konnte dasselbe Produkt (IR.) auch durch eine Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze von 1-Chlor-2-amino-anthrachinon (XIV) erhalten werden. Seine

<sup>2)</sup> 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl konnte darin nur in geringer Menge chromatographisch nachgewiesen werden.

Konstitution ergab sich auf Grund der Analyse und der grossen Ähnlichkeit seines Massenspektrums mit demjenigen von VIII.



Die beobachtete Einführung des Pyridiniumrestes in Aminoanthrachinone – im Fall von VIII und XIII von einer nucleophilen Kondensation mit der benachbarten Aminogruppe und Dehydrierung gefolgt – erinnert stark an ein Verfahren von MIEG [6] zur Herstellung von Pyridiniumsalzen der Anthrachinonreihe in Pyridin-Eisenchlorid- bzw. -Antimonpentachlorid-Schmelzen. MIEG war der Ansicht, dass, in Analogie zur Reaktion halogener Anthrachinone in Pyridin-Aluminiumchlorid, die Substitution über intermediäre Halogenderivate verläuft. Da wir die Bildung des Pyridiniumsalzes V aus 1-Aminoanthrachinon (VII) auch in Pyridin-Schwefelsäure unter Zusatz von Braunstein nachweisen konnten, scheint uns eine direkte Einführung des Pyridiniumrestes und möglicherweise eine gewisse formale Ähnlichkeit zur ORTOLEVA-KING-Reaktion [7] wahrscheinlicher.

Gestützt auf die Tatsache, dass die Kondensation zweier Aminoanthrachinon-Molekeln [2] in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze in Gegenwart von Oxydationsmitteln ausbleibt, neigen wir ferner zum Schluss, dass die beschriebenen Pyridiniumsalze, welche sich ihrerseits bei ausbleibender Kondensation (1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure) bilden, keine Zwischenprodukte der «Dimerisierungsreaktion» darstellen.

### 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-2-sulfonsaures Natrium (I): Technisches Material, Azotiter 87,5% [2].

1-Aminoanthrachinon (VII): Technisches Material (sublimiert), 99,5-proz.

2-Aminoanthrachinon (XI): Technisches Material, 96,3-proz.

1-Amino-4-pyridinio-anthrachinon-2-sulfonat (inneres Salz – III). – a) Aus der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze von I: Aus einer Reihe von Ansätzen (je 20 mMol I) nach früheren Angaben [2] wurde einer, bei dem keine Kondensation zur 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-

3,3'-disulfonsäure (II) nachgewiesen werden konnte (chromatographisch; WHATMAN Nr. 1/Propanol-Wasser 70:30), 50 Std. bei 80–85° weitergerührt. Bei der sauren Aufarbeitung wurde lediglich unverändertes I aus einem braunorange kristallinischen Rückstand herausgewaschen. Letzterer wurde 65 Std. in einem Heissextraktionsapparat mit 150 ml dest. Wasser unter Rückfluss erschöpfend extrahiert, wobei sich im Extrakt in der Hitze feine orange Nadelchen abschieden, welche abgenutscht und bei 80° getrocknet wurden (1,1 g). Extraktionsrückstand 190 mg. Zur Analyse und zur spektrographischen Prüfung wurde eine Probe bei 60°/0,03 Torr 48 Std. über Phosphorpentoxid getrocknet. Smp. >350°; IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen des Materials aus 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure.

$C_{19}H_{12}O_5N_2S$	Ber. C 60,00	H 3,18	N 7,36	S 8,43%
(380,4)	Gef. „ 60,30	„ 3,23	„ 7,39	„ 8,39%

b) *Aus der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze von I unter Zusatz von Eisenchlorid*: In eine Schmelze von 150 ml abs. Pyridin, 45 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 18 g sublimiertem Eisenchlorid wurden bei 70° 37,2 g (0,1 Mol) I eingetragen, hierauf wurde bei 80–85° gerührt. Die nach 4 Std. sehr zähflüssige orangebraune Schmelze wurde noch 25 Std. ohne Rühren auf der gleichen Temperatur gehalten. Hierauf wurde mit 50 ml Pyridin verdünnt, in 1,5 l Wasser ausgetragen, mit Salzsäure angesäuert und 30 Min. verrührt. Das rotbraune kristalline Reaktionsprodukt wurde abgenutscht, durch gründliches Waschen mit heissem Wasser von unverändertem I befreit und bei 80° im Vakuum getrocknet: 24,3 g (60%). Eine Probe wurde in obiger Weise durch Heissextraktion gereinigt. IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen des Materials aus 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure.

c) *Aus 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäurem Natrium (IV) [3]*: 45 g (0,1 Mol) 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure (90-proz. Na-Salz) wurden in einer Schmelze von 45 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 150 ml abs. Pyridin 22 Std. bei 120° gerührt<sup>3)</sup> und entsprechend obiger Vorschrift aufgearbeitet. Das feuchte Rohprodukt wurde nach 2,5-stdg. Kochen in 500 ml Wasser in braunroten Kristallen erhalten. Ausbeute 35,5 g (93%). Eine Probe wurde wie oben durch Heissextraktion umkristallisiert und bei 80°/0,03 Torr 48 Std. über Phosphorpentoxid getrocknet. IR.-Spektrum (Nujol) deckungsgleich mit den Spektren der obigen Proben.

$C_{19}H_{12}O_5N_2S$ (380,4)	Ber. C 60,00	H 3,18	N 7,36%	Gef. C 59,88	H 3,33	N 7,33%
-------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

*1-Amino-4-pyridinio-anthrachinon-perchlorat (V-Perchlorat)*. – a) *Durch Desulfonierung von III*: 1 g III wurde in 15 ml 80-proz. Schwefelsäure 2 Std. bei 140° verrührt. Nun wurde dest. Wasser (18,4 ml) bis zur Kristallisation zugetropft. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen langen orangen Kristallnadelchen von *V-Sulfat* auf einer Glasnutsche (G 4) abgenutscht und dreimal mit wenig 45-proz. Schwefelsäure gewaschen. Das feuchte Produkt wurde in 100 ml dest. Wasser siedend gelöst und mit 15 ml 2-proz. Perchlorsäure versetzt, worauf sich das Perchlorat in langen orangen Kristallnadelchen abschied. Diese wurden zweimal aus dest. Wasser umkristallisiert und bei 80°/0,03 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet (330 mg). IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen von Material nach b).

$C_{19}H_{13}O_6N_2Cl$	Ber. C 56,94	H 3,27	N 6,99	Cl 8,85%
(400,8)	Gef. „ 56,65	„ 3,41	„ 7,00	„ 8,76%

b) *Aus VII durch Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze unter Zusatz von Mangandioxid*: In einer Schmelze von 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 8 g techn. Braunstein (89-proz.) in 35 ml abs. Pyridin wurden 9 g (40 mMol) VII bei 80–85° verrührt. Nach 15 Min. stieg die Temperatur auf 112° und es bildete sich eine zähe dunkelbraune Masse, welche mit 10 ml Pyridin abs. verdünnt und noch 45 Min. weitergerührt wurde. Nun wurde bei 70° in 300 ml Wasser ausgetragen, mit Salzsäure angesäuert und unter Zusatz von 5 g Natriumhydrogensulfid 2 Std. verrührt. Der braunorange Niederschlag wurde abgetrennt, mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen, in 350 ml dest. Wasser siedend gelöst und filtriert (geringer Rückstand). Aus dem Filtrat schied sich das *Chlorid von V* nach Zugabe von 100 ml konz. Salzsäure beim Abkühlen in langen orangen Nadeln ab. Diese wurden abgenutscht, mit wenig 10-proz. Salzsäure gewaschen und bei 80° im

<sup>3)</sup> Nach dieser Zeit konnte chromatographisch (WHATMAN Nr. 1/Propanol-Wasser 70:30) kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden.

Vakuum getrocknet. Ausbeute 8,8 g (~65%). Zur Analyse und für die Spektrographie wurde eine Probe ins *Perchlorat* übergeführt, das zweimal aus Wasser umkristallisiert und bei 80°/0,03 Torr 48 Std. getrocknet wurde.

$C_{19}H_{13}O_6N_2Cl$	Ber. C 56,94	H 3,27	N 6,99	Cl 8,85%
(400,8)	Gef. „ 56,58	„ 3,22	„ 6,69	„ 8,85%

c) *Aus VII in Pyridin-Schwefelsäure-Mangandioxid*: 5 ml 100-proz. Schwefelsäure wurden zu 35 ml abs. Pyridin getropft, dann wurden 8 g techn. Braunstein (89-proz.) und 9 g (40 mMol) VII zugefügt und das Ganze 25 Std. unter Rückfluss (ca. 114°) gekocht. Nun wurde in 300 ml Wasser ausgetragen, mit Schwefelsäure angesäuert und unter Zusatz von 5 g Natriumhydrogensulfid 2 Std. verrührt. Der braunorange Niederschlag wurde abgetrennt, neutral gewaschen und getrocknet (6,4 g). Der Nachweis von V in dem weitgehend aus unverändertem VII bestehenden Produkt erfolgte durch Abbau zu 1,4-Diaminoanthrachinon.

*Abbau von V zu 1,4-Diaminoanthrachinon (VI)*: 300 mg V-Chlorid (kristallines Material nach Methode b) wurden in 20 ml 10-proz. Natronlauge 15 Min. gekocht, wobei sich dunkle Flocken abschieden. Das abgetrennte, neutral gewaschene und getrocknete Material (244 mg) wurde bei 200–220°/0,03 Torr zweimal sublimiert: 13 mg praktisch reines 1,4-Diaminoanthrachinon, Smp. 265,5°, Misch-Smp. mit authentischem Material 264°. Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel HF) zeigte das Produkt neben Spuren von Verunreinigungen mit grösserem Rf-Wert (unbekanntes blaues Material + VII) einen violetten Fleck, welcher in den Systemen Chloroform, Benzol-Chloroform-Aceton/4:4:2 und Essigester-Cyclohexan/1:1 die Rf-Werte von 1,4-Diaminoanthrachinon aufwies.

In der gleichen Weise liess sich beim Abbau der Proben von V-Salzen nach a) und c) 1,4-Diaminoanthrachinon nachweisen.

*8,13-Dihydro-anthra[1',2':4,5]imidazo[1,2-a]pyridin-8,13-dion (VIII)*. – a) *Aus VII durch Pyridin-Aluminiumchlorid-Eisenchlorid-Schmelze*: In einer Schmelze von 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, 7,15 g (44 mMol) sublimiertem Eisenchlorid und 35 ml absolutem Pyridin wurden bei 120–125° 9 g (40 mMol) VII 20 Std. verrührt. Hierauf wurde bei 80° mit 10 ml Pyridin verdünnt, in 600 ml Wasser ausgetragen, mit konz. Salzsäure stark angesäuert, der dunkelbraune Festkörper abgenutzt und neutral gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt (9,9 g) wurde gesiebt und im Heissextraktor erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Im Extrakt liessen sich dünn-schichtchromatographisch neben dem gelborangen Reaktionsprodukt mit kleinstem Rf-Wert geringe Mengen von VII und 1,1'-Diamino-2,2'-dianthrachinonyl erkennen. Der durch Eindampfen erhaltene orangebraune Rückstand (900 mg) wurde zweimal aus Dimethylformamid-Äthanol umkristallisiert: 519 mg braungelbe längliche Plättchen. Eine Probe wurde bei 310–320°/0,05 Torr sublimiert: orange Nadelchen, Smp. > 350°, in 10-proz. Salzsäure mit grügelber Farbe löslich, Küpenfarbe rot; IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen von Material nach b) und nach [4].

$C_{19}H_{10}O_2N_2$	Ber. C 76,50	H 3,38	N 9,39%	Mol.-Gew. 298,3
	Gef. „ 76,58	„ 3,49	„ 9,41%	„ „ 298 (massenspekt.)

b) *Aus 1-Amino-2-brom-anthrachinon (IX) durch Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze*: In einer Schmelze von 45 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 150 ml abs. Pyridin wurden 30 g (0,1 Mol) 1-Amino-2-brom-anthrachinon [8] 27 Std. bei 80–85° verrührt. Hierauf wurde mit 50 ml Pyridin verdünnt, in 200 g Eis und 200 ml 10N Natronlauge eingetragen und mit Dampf vom Pyridin befreit. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit 500 ml 2-proz. Natronlauge und anschliessend mit heissem Wasser bis zur Neutralität gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (31,5 g), aus 700 ml Nitrobenzol umkristallisiert (24,7 g braunes Kristallinat) und anschliessend bei 260°/0,05 Torr sublimiert, ergab 20 g (67%) braunorange Kristalle. Eine Probe wurde nochmals bei 310°/0,05 Torr sublimiert. IR.-Spektrum (Nujol) und übrige Eigenschaften identisch mit denjenigen des Materials nach a) und nach [4].

$C_{19}H_{10}O_2N_2$ (298,3)	Ber. C 76,50	H 3,38	N 9,39%	Gef. C 76,60	H 3,48	N 9,56%
------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

*8,13-Dihydro-anthra[1',2',5,4]imidazo[1,2-a]pyridin-8,13-dion (XIII)*. – a) *Aus XI durch Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze unter Zusatz von Mangandioxid*: In einer Schmelze wie unter V b) wurden 9,3 g (40 mMol) XI bei 80–85° verrührt und nach 4 Std. (das Gemisch war unrührbar geworden) analog aufgearbeitet. Das feuchte Rohprodukt wurde zunächst mit 1 l Wasser ausge-

kocht und hierauf zweimal mit je 1 l 5-proz. Salzsäure siedend extrahiert. Aus den vereinigten Salzsäureauszügen schied sich beim Abkühlen ein rotbraunes Produkt ab [es blieben 3,7 g (trocken) eines gelbbraunen, vorwiegend aus unverändertem XI (Dünnschichtchromatogramm, Kieselgel HF/Chloroform) bestehenden Rückstandes zurück]. Das Reaktionsprodukt wurde nach Behandlung mit verdünnter Natronlauge, Waschen und Trocknen (2,7 g) aus 50 ml Dimethylformamid umkristallisiert: 1,5 g (~20%, bezogen auf umgesetztes XI) kupferglänzende Kristallplättchen. Zur Analyse wurde eine Probe des bereits sehr reinen Produktes (ein Dünnschichtchromatogramm, Kieselgel HF/Chloroform, zeigte nur noch Spuren von XI neben gelborangem Fleck mit kleinem Rf-Wert) bei 280°/0,05 Torr sublimiert, abermals aus Dimethylformamid umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und 24 Std. bei 120°/0,05 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Smp. 279–280°, Küpenfarbe rot. IR.-Spektrum (Nujol) identisch mit demjenigen des Materials nach b).

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 76,50 H 3,38 N 9,39% Mol.-Gew. 298,3  
 Gef. „ 76,40 „ 3,37 „ 9,47% „ „ 298 (massenspektr.)

b) Aus 1-Chlor-2-amino-anthrachinon (XIV) [9]: In eine Schmelze aus 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 35 ml abs. Pyridin wurden 8 g (31 mMol) XIV bei 70° eingetragen und die Mischung auf 120° erwärmt. Nun wurde unter gleichzeitigem Abdestillieren von Pyridin (17 ml) die Reaktionstemperatur innerhalb von 5 Std. auf 178–180° gesteigert und noch 12 Std. bei dieser Temperatur nachgerührt. Dann wurde die braune Schmelze in 500 ml Wasser und 50 ml 10N Natronlauge ausgetragen und wie unter VIII b) aufgearbeitet. Das dunkelbraune Rohprodukt (8,2 g) wurde bei 300°/0,025 Torr sublimiert und das kristalline rotorange Sublimat (2,3 g) zur Entfernung von unverändertem XIV aus 40 ml Dimethylformamid umkristallisiert: 1,2 g (13,9%) kupferglänzende Kristallplättchen, Smp. 273,5°. Eine Probe wurde wie unter a) durch Sublimation und Kristallisation gereinigt: Smp. und Misch-Smp. 279–280°, IR.-Spektrum identisch mit demjenigen des Materials nach a).

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (198,3) Ber. C 76,50 H 3,38 N 9,39% Gef. C 76,57 H 3,50 N 9,53%

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

#### SUMMARY

In continuation of previous work, the behaviour of amino-anthraquinones on fusion in pyridine – aluminium chloride in the presence of oxidants is studied. Instead of dimerisation the reaction leads to salts of pyridinio-aminoanthraquinones and further to condensed “anthraimidazopyridine” derivatives.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel  
 Farbenforschung

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitteilung: A. K. WICK, *Helv.* 49, 1755 (1966).
- [2] A. K. WICK, *Helv.* 49, 1748 (1966).
- [3] W. MIEG & R. M. HEIDENREICH, IG-FARBEN, DRP. 593671, *Friedl.* 20, 1310.
- [4] W. L. MOSBY & W. L. BERRY, *Tetrahedron* 8, 107 (1960), cf. AMER. CYANAMID, Amer. Pat. 2938904.
- [5] W. MIEG, IG-FARBEN, DRP. 451495, *Friedl.* 16, 1345.
- [6] W. MIEG, IG-FARBEN, DRP. 593672, *Friedl.* 20, 1313.
- [7] F. KRÖHNKE, *Angew. Chem.* 75, 189 (1963).
- [8] BAYER, DRP. 160169, *Friedl.* 8, 279.
- [9] W. JUNGHANS, *Liebigs Ann. Chem.* 399, 316 (1913).